

SÉRIE A, N° 1318

N° D'ORDRE :

2187

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Paul CORDIER

Pharmacien

Ancien Interne des Hôpitaux de Paris

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES ACIDES ÉTHYLÉNIQUES DU
GROUPE SUCCINIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Juin 1931 devant la Commission d'examen

MM. E. BLAISE..... *Président.*

DARMOIS..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

SÉRIE A, N° 1318

N° D'ORDRE :

2187

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Paul CORDIER

Pharmacien

Ancien Interne des Hôpitaux de Paris

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES ACIDES ÉTHYLÉNIQUES DU
GROUPE SUCGINIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1931** devant la Commission d'examen

MM. E. BLAISE.....	} <i>Examineurs.</i>	<i>Président.</i>
DARMOIS.....		
M ^{me} RAMART-LUCAS.....		



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires . { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.
A. FERNBACH.

	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT...	Minéralogie.
	P. PAINLEVE.....	Mécanique anal. et mécanique céleste
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	G. URBAIN.....	Chimie générale.
	ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
	PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
	G. JULIA.....	Mathématiques générales.
	A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
	L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
	EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.
	HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
	CH. JACOB.....	Géologie.
	P. PASCAL.....	Chimie minérale.
	LÉON BRILLOUIN.....	Théories physiques.
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.
	E. ESCLANGON.....	Astronomie.
	H. BENARD.....	Physique (P. C. N.)
L. BLARINGHEM	Botanique.	
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	
E. PECHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)	
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	
A. GUILLET.....	Physique.	
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	
A. DEREIMS.....	Géologie.	
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	
E. DARMOIS.....	Physique.	
G. BRUHAT.....	Physique.	
H. MOUTON.....	Chimie physique.	
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.	
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).	
F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	
ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.	
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	
A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).	
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	
M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.	
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.	
PAUTHENIER.....	Mécanique des fluides.	
BEGHIN.....	Mécanique des fluides.	
FOCH.....	Mécanique des fluides.	

Secrétaire..... A. PACAUD

A Monsieur le Professeur BOUGAULT

Pharmacien de l'Hôpital de la Charité
Chevalier de la Légion d'Honneur

*Hommage de respectueuse
et profonde reconnaissance.*

A Monsieur le Professeur HERISSEY
Pharmacien de l'Hôpital Saint-Antoine
Officier de la Légion d'Honneur

Hommage respectueux.

A MES PARENTS

A MA FAMILLE

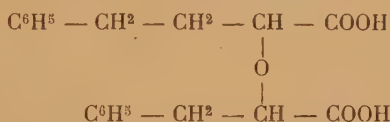
A MES AMIS

ÉTUDE DE QUELQUES ACIDES ÉTHYLÉNIQUES DU GROUPE SUCCINIQUE

Par M. P. CORDIER

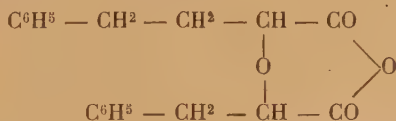
INTRODUCTION

Au cours de recherches sur les propriétés manifestées par les corps possédant une fonction éther-oxyde d'hydrate de cétone, M. le professeur Bougault signalait l'obtention d'un éther oxyde benzyllactique phényllactique ⁽¹⁾ :



se comportant, vis-à-vis de l'anhydride acétique, d'une façon très particulière ⁽²⁾.

Suivant les conditions de réaction, l'acide précédent est susceptible de fournir, en présence d'anhydride acétique, deux anhydrides, l'un normal :



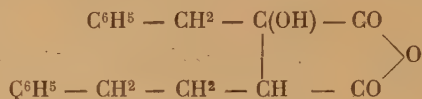
⁽¹⁾ Ce corps a été désigné par M. Bougault sous le nom d'acide phényléthylbenzyloxysuccinique.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. XXXVII, p. 1433 ; *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. XLI, p. 674 ; *C. R.*, t. 180, 1925, p. 1944 ; *C. R.*, t. 182, 1926, pp. 785 et 1224 ; *C. R.*, t. 156, 1913, pp. 236 et 555.

régénérant facilement l'acide primitif au contact des alcalis, l'autre, isomère du précédent, mais doué de propriétés très différentes.

En effet, cet anhydride possède un caractère légèrement acide, comparable à celui d'un phénol, lui permettant de se dissoudre dans les alcalis sans ouvrir sa chaîne anhydrique et de donner avec les iodures alcooliques des éthers oxydes.

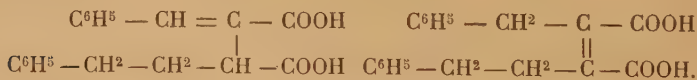
M. J. Bougault a attribué à ce nouvel anhydride la formule :



répondant à ces propriétés nouvelles.

Le diacide à fonction alcool tertiaire correspondant à cet anhydride est instable ; en effet, l'hydratation de l'anhydride par les alcalis donne bien le sel alcalin correspondant à l'acide, mais lorsqu'on libère l'acide par un acide fort, l'anhydride se reforme immédiatement. Une autre réaction qui différencie l'anhydride en question de l'anhydride normal est sa facile réduction conduisant à l'acide phényléthylbenzylsuccinique alors que l'anhydride normal n'est pas hydrogéné dans les mêmes conditions.

En dehors de ces réactions singulières, l'anhydride alcool subit, sous l'influence des alcalis, une tautomérisation avec formation de différents acides éthyléniques isomères ⁽¹⁾ de formule :

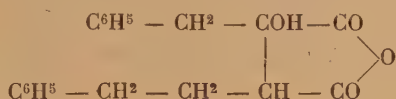


Il est possible, inversement, de retourner de ces acides à l'anhydride.

Chacun de ces divers acides donne, sous l'influence de l'anhydride acétique, un anhydride normal facilement hydraté

⁽¹⁾ *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1256.

en l'acide générateur, mais tous donnent aussi le même anhydride à fonction alcool tertiaire qui est l'anhydride :



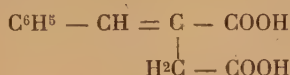
dont ils dérivent.

En présence des curieuses propriétés manifestées par cet anhydride très spécial, nous nous sommes proposé d'en généraliser l'étude et de chercher de quels arrangements moléculaires pouvait dépendre sa formation.

Dans ce but, nous avons été conduit à préparer un certain nombre d'acides et d'anhydrides de diacides éthyléniques.

Notre étude s'est d'abord portée sur des diacides éthyléniques ne possédant qu'un groupement arylé.

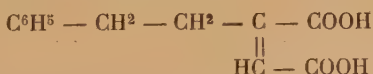
I. — Nous avons préparé et étudié, en premier lieu, l'acide benzylidènesuccinique :



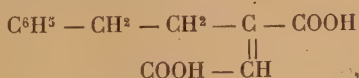
L'action de l'anhydride acétique ne nous a fourni qu'un anhydride normal.

L'une des méthodes envisagées pour la préparation de l'acide benzylidènesuccinique nous ayant fourni parallèlement l'acide dibenzylidènesuccinique, nous avons étudié de même l'action de l'anhydride acétique sur cet acide ; nous avons obtenu uniquement l'anhydride normal.

II. — Nous avons préparé et étudié l'acide phényléthylmaléique :



et l'acide phényléthylfumarique :



composés nouveaux et dont l'étude nous a permis de mettre

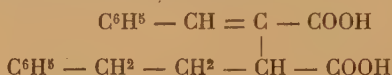
en évidence une isomérisation curieuse d'ordre stéréochimique sous l'influence du bisulfite de sodium.

Nous avons obtenu avec l'acide phényléthylmaléique un anhydride normal, mais aucun des deux acides ne nous a fourni d'anhydride alcool.

III. — Nous nous sommes demandé si l'introduction d'un nouveau groupement arylé n'aurait pas une influence favorable sur la formation d'un anhydride alcool.

Nous avons alors étudié l'anhydride diphénylmaléique dont l'acide n'est pas connu à l'état libre. Ce dernier anhydride s'est montré d'une grande stabilité vis-à-vis de l'anhydride acétique et ne nous a pas fourni d'anhydride alcool.

IV. — Nous nous sommes rapproché de la constitution de l'acide benzylidènephényléthylsuccinique :



obtenu par M. J. Bougault à partir de l'anhydride benzylphényléthylsuccinique.

Nous avons donc préparé et étudié les acides anisylidènephényléthylsuccinique, benzylidènebenzylsuccinique, anisylidènebenzylsuccinique qui nous ont fourni tous les trois des anhydrides à fonction alcool tertiaire de propriétés comparables à celles de l'anhydride benzylphényléthylsuccinique.

D'où le plan suivant de notre travail :

PLAN

CHAPITRE I

Acides benzylidènesuccinique et dibenzylidènesuccinique.

Historique, étude et propriétés de ces acides.

Etude particulière des acides dibenzylsucciniques.

CHAPITRE II

Acides phényléthylmaléique et phényléthylfumarique.

1^o Préparation et propriétés de ces deux acides.

2^o Transformation stéréochimique ; influence du bisulfite de sodium.

CHAPITRE III

Anhydride diphénylmaléique.

CHAPITRE IV

Acides benzylidènephényléthylsuccinique, anisylidènephényléthylsuccinique, benzylidènebenzylsuccinique, anisylidènebenzylsuccinique.

Préparations et propriétés de ces différents acides.

Etude des anhydrides alcools correspondants.

CONCLUSIONS

Avant d'aborder l'exposé de nos recherches, il nous est agréable de pouvoir exprimer à M. le professeur Bougault nos sentiments de respectueuse reconnaissance pour l'accueil si bienveillant qu'il nous fit dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'il nous a constamment prodigués. Nous sommes heureux de lui témoigner notre affectueux attachement et notre infinie gratitude.

Nous prions M. le professeur Blaise d'agréer l'expression de nos sentiments très respectueux pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a réservé au cours de la rédaction de notre travail.

A M. le professeur Hérissé, dont nous avons pu apprécier, pendant nos années d'internat, la grande bienveillance à notre égard, nous assurons notre respectueux attachement et notre profonde gratitude.

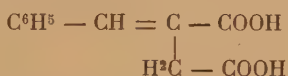
Que M. Cattelain, assistant du cours de chimie analytique, veuille bien trouver ici l'expression de nos sentiments très reconnaissants pour l'amical intérêt dont il nous a toujours entouré et la sincère amitié qu'il n'a cessé de nous témoigner.

A nos camarades de laboratoire, dont la parfaite amitié et la franche cordialité nous ont permis de passer des heures si vivantes au laboratoire de chimie analytique, nous adressons nos sentiments bien amicaux.

CHAPITRE PREMIER

ACIDE BENZYLIDÈNESUCCINIQUE ET ACIDE DIBENZYLIDÈNESUCCINIQUE

Acide benzylidènesuccinique ou acide phénylitaconique.



L'acide benzylidènesuccinique a été préparé pour la première fois par Fittig et Leoni qui en ont fait une étude très complète ⁽¹⁾.

Quelques années plus tard Stobbe ⁽²⁾ indique une méthode de préparation dont le principe repose sur la réaction classique de Claisen ⁽³⁾, condensation des aldéhydes avec les éthers sels en présence du sodium ou d'alcoolate de sodium dans un milieu anhydre, généralement l'éther.

Dans ce cas particulier, Stobbe fait réagir l'aldéhyde benzoïque sur le succinate d'éthyle et emploie comme agent de condensation l'alcoolate de sodium au sein de l'éther anhydre. Cette méthode conduit à la formation simultanée de l'acide dibenzylidènesuccinique.

En modifiant les différents facteurs, concentration moléculaire et température, Stobbe établit que les rendements en acide benzylidènesuccinique se trouvaient uniquement

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCLVI, 1890, p. 65 ; *Liebigs Ann.*, t. CCCV, 1899, pp. 19 et 49.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, t. XXVII, 1894, p. 2407 ; *D. ch. G.*, t. XLI, 1908, pp. 3983 et 4353 ; Stobbe et Pηοκιον Ναοουμ. *D. ch. G.*, t. XXXVII, 1904, p. 2240.

⁽³⁾ *D. ch. G.*, t. XXIII, 1890, p. 976.

influencés par la température. La proportion d'acide benzylidènesuccinique augmente entre 30° et 40°, tandis que l'acide dibenzylidènesuccinique se forme de préférence à basse température.

Nous nous sommes inspiré de ces différents travaux pour préparer l'acide benzylidènesuccinique, toutefois nous avons utilisé une technique différant légèrement.

Nous avons employé l'éther méthylique de l'acide succinique pour voir si la substitution de ce dernier à l'éther éthylique n'aurait pas une influence favorable sur l'amélioration du rendement et nous avons substitué le sodium à l'alcoolate de sodium.

La technique suivie par nous a été la suivante : nous avons fait réagir une molécule d'aldéhyde benzoïque sur une molécule de succinate de méthyle en présence d'un atome de sodium, dans l'éther anhydre. La réaction, très lente à basse température, est amorcée par un léger chauffage et se déclanche brutalement.

Les meilleures conditions nous ont paru les suivantes : dans un ballon de 500 cm³, on verse 120 cm³ d'éther anhydre dans lequel on file 5 g. de sodium ; le ballon est surmonté d'un réfrigérant et placé au bain-marie de façon à obtenir une ébullition calme de l'éther. Par le haut du réfrigérant on fait arriver, par très petites quantités, un mélange équimoléculaire d'aldéhyde benzoïque et de succinate de méthyle soit 21 g. 20 d'aldéhyde et 29 g. 20 de succinate de méthyle ; au contact du mélange la réaction est assez vive, l'éther bout et le sodium est attaqué. Lorsqu'on a introduit tout le mélange, on maintient au bain-marie trois heures et on abandonne à la température du laboratoire vingt-quatre heures.

Au bout de ce temps, l'éther est distillé et la masse gélatineuse formée reprise par 200 cm³ d'eau où elle se dissout entièrement ; on y ajoute un excès de lessive de soude (20 cm³) et on saponifie à l'ébullition une heure et demie.

Le produit de la saponification est versé dans un excès de solution d'acide chlorhydrique contenant 60. cm³ d'acide chlorhydrique et 60 cm³ d'eau.

Il se précipite un liquide sirupeux qui peu à peu s'épaissit. Ce précipité résineux est repris par le benzène bouillant qui dissout les résines et abandonne par refroidissement un dépôt sablonneux formé d'un mélange d'acides benzyli-dènesuccinique et dibenzyli-dènesuccinique.

En effet le titrage acidimétrique du produit obtenu, effectué au moyen d'une solution alcoolique de potasse N/10 et avec la phtaléine comme indicateur, indique un poids moléculaire non constant oscillant entre 240 et 250 et moyen entre les poids moléculaires théoriques 206 de l'acide benzyli-dènesuccinique et 296 de l'acide dibenzyli-dènesuccinique ; d'autre part, le point de fusion n'est pas net, le produit devenant pâteux vers 180°.

Nous avons utilisé pour la séparation de ces deux acides leur différence de solubilité dans l'eau bouillante ; l'acide benzyli-dènesuccinique insoluble dans l'eau froide se dissout lentement dans l'eau à l'ébullition, l'acide dibenzyli-dènesuccinique étant insoluble dans ces conditions.

Le produit obtenu dans le benzène, séparé, est repris par 300 cm³ d'eau bouillante ; on filtre à l'ébullition. Par refroidissement, on obtient un dépôt cristallin dont le poids moléculaire, déterminé acidimétriquement est maintenant 215 (théorie 206).

(Prise d'essai : 0 gr. 1010 ; n cm³ KOH N/10 : 9 cm³ 4, indicateur : phtaléine du phénol).

Le produit non dissous accuse par titrage acidimétrique un poids moléculaire de 296 (théorie 296).

(Prise d'essai : 0 gr. 1920 ; n cm³ KOH N/10 : 12 cm³ 9, indicateur : phtaléine).

Une nouvelle purification par l'eau bouillante donne un produit qui, titré, correspond à un poids moléculaire de 209

(théorie 206), sensiblement celui de l'acide benzylidènesuccinique.

(Prise d'essai : 0 g. 1020 ; n_{cm^3} KOH N/10 ; 9 cm³ 7, indicateur : phthaléine).

Les eaux-mères, concentrées, abandonnent, par refroidissement une petite quantité d'acide benzylidènesuccinique.

Dans ces conditions, la première purification par le benzène donne 12 g. d'un mélange d'acides benzylidènesuccinique et dibenzylidènesuccinique ; la séparation ultérieure par l'eau fournit 5 g. d'acide benzylidènesuccinique et 7 g. d'acide dibenzylidènesuccinique.

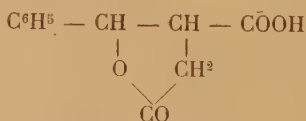
Le rendement est environ de 10 à 12 o/o en acide benzylidènesuccinique et de 20 à 25 o/o en acide dibenzylidènesuccinique.

Des multiples essais que nous avons faits, en modifiant la température et la concentration relative de l'aldéhyde et de l'éther sel, il résulte, comme l'indique Stobbe, que le rendement le meilleur est obtenu vers 35°, c'est-à-dire à une température voisine de l'ébullition de l'éther ; toutefois nous n'avons jamais dépassé 12 à 15 o/o en acide benzylidènesuccinique, alors que Stobbe indique un rendement de 30 à 35 o/o avec l'emploi de l'alcoolate de sodium sec comme agent de condensation.

L'emploi du sodium semble donc intéressant, surtout, pour la préparation de l'acide dibenzylidènesuccinique.

C'est pourquoi nous nous sommes adressé à la méthode de préparation indiquée par Fittig et Leoni ⁽¹⁾ et basée sur une curieuse réaction du sodium sur l'éther éthylique de l'acide phénylparaconique.

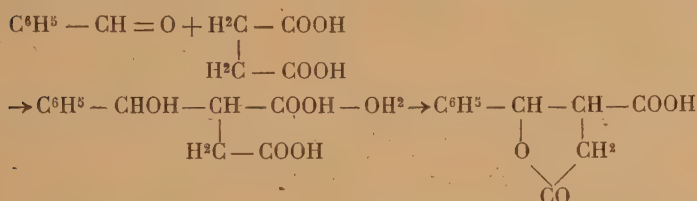
L'acide phénylparaconique



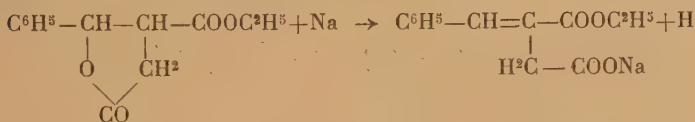
(1) *Liebigs Ann.*, t. CCLVI, 1890, p. 65.

est un acide γ -lactonique. Fittig et Jayne l'obtiennent facilement suivant la réaction de Perkin (¹), par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le succinate de sodium, en présence d'anhydride acétique, le mélange étant maintenu à une température de 108°-110° pendant 6 heures.

L'acide alcool formé par aldolisation se transforme en acide lactonique :



L'éther éthylique de l'acide phénylparaconique, traité par le sodium en présence d'éther anhydre, donne le sel de sodium de l'éther monoéthylique de l'acide phénylitaconique (benzylidènesuccinique).



a) Nous avons suivi, pour la préparation de l'acide phénylparaconique, exactement le procédé indiqué par Fittig et Jayne.

Nous avons obtenu, après plusieurs purifications dans l'eau, un produit cristallisé en fines aiguilles, d'aspect cotonneux, fusibles à 99° , présentant tous les caractères de solubilité indiqués par Fittig.

Le titrage acidimétrique, effectué directement par la potasse alcoolique N/10, l'acide étant considéré comme monoacide, a donné comme poids moléculaire 203 (théorie 206).

(Prise d'essai : 0 g. 396; $n_{D^{20}}$ KOH N/10 : 19 cm³ 5, indicateur : phtaléine).

(1) *Liebigs Ann.*, t. CCXVI, 1882-1883, p. 108 et t. CCLVI, 1890, p. 63.

Le titrage, effectué après contact pendant 10 minutes, au bain-marie bouillant, de l'acide avec un excès de potasse alcoolique N/10 et détermination de l'excès de potasse non combiné, a donné, l'acide étant considéré comme diacide, un poids moléculaire de 202.

(Prise d'essai : 0 gr. 198 ; KOH N/10 : 20 cm³, SO⁴H² N/10 : 0 cm³ 4, indicateur : phtaléine).

b) L'acide phénylparaconique est transformé en éther éthylique.

A cet effet, on dissout 60 g. d'acide dans 60 g. d'alcool absolu et on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec. L'éther se forme presque immédiatement et précipite de sa solution alcoolique ; on continue sa formation en chauffant 6 heures au bain-marie.

L'alcool est distillé au bain-marie ; on précipite le produit dans l'eau froide, on lave avec une solution étendue de carbonate de sodium et on épuise par l'éther. La solution étherée est séchée sur du chlorure de calcium, filtrée et distillée, d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, puis dans le vide.

L'éther éthylique passe à 250°-252° sous 20 mm.

Il constitue un liquide huileux, incolore, d'odeur fade.

c) L'éther phénylparaconique est dissous dans l'éther anhydre et on ajoute du sodium en fil (1 atome pour 1 molécule d'éther éthylique).

20 g. d'éther sont dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre et on file 2 g. de sodium.

Fittig indique que la réaction est obtenue au bout de 3 heures. Des essais que nous avons faits en suivant sa technique, il nous est apparu que la réaction était beaucoup plus lente et n'était totale qu'au bout de 24 heures.

Au début, de l'hydrogène se dégage, puis le dégagement cessant, le ballon est placé au bain-marie ; le sodium ne disparaît que très lentement et on obtient au bout de 24 heu-

res un dépôt blanc gélatineux. L'éther est décanté et on lave à nouveau avec de l'éther pour éliminer l'éther phénylparaconique qui n'a pas réagi ; on ajoute de l'eau qui dissout le sel de sodium de l'éther monoéthylique de l'acide phénylitaconique, on additionne d'un excès de soude et on saponifie par ébullition d'une heure et demie.

Le liquide alcalin est versé dans un excès de solution d'acide chlorhydrique ; immédiatement précipite un produit d'aspect sablonneux souillé de résine.

Un traitement par le benzène permet une bonne purification.

Le produit ainsi obtenu est blanc sablonneux.

Le titrage acidimétrique donne un poids moléculaire de 209 (théorie 206).

(Prise d'essai : 0 gr. 1121 ; $n_{D^{20}}$ cm^3 KOH N/10 : 10 cm^3 7, indicateur : phtaléine).

Propriétés de l'acide benzylidènesuccinique. — L'acide obtenu par l'une ou l'autre méthode présente tous les caractères indiqués par Fittig et Stobbe ; son point de fusion instantané est 192°.

Chauffé lentement sur le bloc Maquenne, il se ramollit vers 170° et fond peu à peu en se transformant en anhydride.

Il est insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'éther et l'alcool, insoluble dans le benzène à froid, il est plus soluble à l'ébullition dans ce solvant que nous avons trouvé se prêter très bien à sa purification.

ANHYDRIDE BENZYLIDÈNESUCCINIQUE. — L'anhydride benzylidènesuccinique a été étudié par Fittig et Brooke ⁽¹⁾ et obtenu par Stobbe ⁽²⁾ par action du chlorure d'acétyle sur l'acide benzylidènesuccinique.

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCCV, 1899, p. 21.

⁽²⁾ *D. Ch. G.*, t. XLI, 1908, p. 4354.

Nous l'avons préparé par déshydratation de l'acide sous l'action de l'anhydride acétique dans les conditions suivantes : dans une fiole d'Erlenmeyer, on place 0 g. 50 d'acide benzyldènesuccinique ; on ajoute 5 cm³ d'anhydride acétique et on chauffe au bain-marie 15 minutes. On refroidit, on ajoute 20 cm³ d'eau froide : immédiatement, on obtient un précipité huileux jaune paille qui ne tarde pas à s'épaissir et à cristalliser.

La masse cristalline est dissous dans l'éther ; on lave la solution étherée avec une solution de carbonate de sodium jusqu'à cessation d'effervescence de façon à éliminer l'acide acétique et les traces d'acide phénylitaconique non transformé. La solution étherée est décantée et évaporée ; la masse cristalline obtenue est purifiée à nouveau par l'alcool ; on obtient ainsi par concentration lente du solvant un dépôt cristallin jaune doré.

L'anhydride obtenu fond à 164°-165° et présente toutes les particularités de l'anhydride phénylitaconique.

Les solutions alcalines l'hydratent facilement en régénérant le sel alcalin de l'acide correspondant.

Nous avons constaté qu'en soumettant l'acide benzyldènesuccinique à une action plus prononcée de l'anhydride acétique (3 heures à la température d'ébullition), le produit obtenu est identique à l'anhydride précédent.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE BENZYLIDÈNESUCCINIQUE. — Fittig et Röders ⁽¹⁾ ont réalisé l'hydrogénation de l'acide benzyldènesuccinique par l'amalgame de sodium.

Nous avons effectué la réduction de cet acide par le même agent ; l'opération très lente à la température ordinaire est avantageusement accélérée à la température du bain-marie en ajoutant l'amalgame par petites quantités et environ cinq fois la théorie.

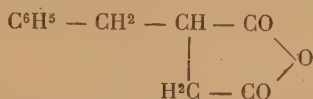
La solution alcaline décantée est versée dans un excès de

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCLVI, 1890, p. 88.

solution d'acide chlorydrique. On obtient immédiatement un précipité laiteux qui cristallise assez rapidement. L'acide est finalement purifié dans le benzène où il est peu soluble à froid et beaucoup plus à l'ébullition.

Ainsi obtenu, il fond à 161° et présente les caractères analytiques décrits par Fittig; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Par déshydratation de l'acide par la chaleur, Fittig ⁽¹⁾ a obtenu l'anhydride correspondant :



Nous l'avons préparé en soumettant l'acide à l'action de l'anhydride acétique, dans les mêmes conditions que l'acide phénylitaconique. Il fond à 102° .

Acide dibenzylidènesuccinique.

Séparé de l'acide benzylidènesuccinique par l'eau bouillante dans laquelle il est très peu soluble, l'acide dibenzylidènesuccinique se présente sous la forme d'une poudre cristalline.

Il présente les caractères signalés par Stobbe. Il fond à 218° . Il est insoluble dans le benzène à froid et très peu soluble à chaud. Il est soluble dans l'éther et l'alcool. Ses sels alcalins et alcalino-terreux ont été étudiés par Stobbe et Phokion Naoum ⁽²⁾.

Anhydride. — Stobbe ⁽³⁾ obtient son anhydride par déshydratation sous l'action du chlorure d'acétyle.

Nous l'avons obtenu très facilement avec l'anhydride acéti-

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCLVI, 1890, pp. 90 et 96.

⁽²⁾ *D. Ch. G.*, t. XXXVII, 1904, p. 2240.

⁽³⁾ *D. Ch. G.*, t. XXXVII, 1904, p. 2244.

que en suivant le mode opératoire déjà indiqué pour l'anhydride dibenzylidènesuccinique.

Il se présente en beaux cristaux, en aiguilles jaunes. Le point de fusion (206° - 207°) est en accord avec celui indiqué par Stobbe. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Au contact des liqueurs alcalines, il régénère avec facilité l'acide.

Soumis à une action plus prononcée de l'anhydride acétique (3 heures à la température d'ébullition), l'acide dibenzylidènesuccinique fournit un produit identique à l'anhydride précédent.

ETHER ÉTHYLIQUE DE L'ACIDE DIBENZYLIDÈNESUCCINIQUE. — L'éther éthylique de l'acide dibenzylidènesuccinique a été préparé par Stobbe et Phokion Naoum⁽¹⁾ par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution de l'acide dans l'alcool absolu.

Nous l'avons préparé en chauffant l'acide dibenzylidènesuccinique en milieu alcoolique en présence d'acide sulfurique, l'opération étant réalisée au bain-marie pendant 6 heures.

L'alcool est distillé au bain-marie et l'éther précipité par l'eau froide est lavé avec une solution de carbonate de sodium; puis extrait au moyen de l'éther.

La solution étherée est desséchée avec du sulfate de sodium anhydre, et après filtration, l'éther est distillé au bain-marie et le résidu distillé dans le vide.

La plus grande partie du produit passe à 260° sous 20 mm. ; elle est constituée par un liquide huileux épais, légèrement orangé qui se prend en masse assez rapidement.

On le reprend par l'éther qui favorise la cristallisation : l'éther éthylique ainsi obtenu constitue de beaux cristaux prismatiques de couleur jaune orangé, très solubles dans l'alcool.

(¹) *D. ch. G.*, t. XXXVII, 1904, p. 2244.

Point de fusion : 110° , identique à celui indiqué par Stobbe. Point d'ébullition sous 20 mm. : 260° .

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE DIBENZYLIDÈNESUCCINIQUE

Acides dibenzylsucciniques.

L'hydrogénation de l'acide dibenzylidènesuccinique a été réalisée par Hans Stobbe et von Vigier ⁽¹⁾ au moyen de l'amalgame de sodium.

Ces deux auteurs signalent l'obtention de deux acides dibenzylsucciniques, l'un fondant à 203° auquel ils attribuent une structure inactive par nature; l'autre fondant à 204° auquel ils confèrent la constitution d'un composé racémique.

L'acide inactif par nature donne par déshydratation par le chlorure d'acétyle un anhydride fondant à 104° ; l'autre acide racémique se déshydrate en donnant un anhydride fondant à 155° .

D'autre part ces savants signalent que, sous l'action de la chaleur à 180° , l'anhydride dont le point de fusion est 104° et correspondant à l'acide dibenzylsuccinique inactif par nature, se transforme en un anhydride fusible à 128° ; alors que l'anhydride dont le point de fusion est 155° et correspondant à l'acide dibenzylsuccinique racémique donne, dans les mêmes conditions, un nouvel anhydride fondant à 140° .

Ayant effectué, à nouveau, la réduction de l'acide dibenzylidènesuccinique, nous avons trouvé des résultats s'écartant un peu des conclusions des savants allemands.

L'hydrogénation de l'acide dibenzylidènesuccinique nous a fourni un acide dibenzylsuccinique fondant à 203° , mais nous n'avons pas obtenu le composé racémique fondant à 204° .

De plus nous avons trouvé que l'anhydride, dont le point

(1) *D. Ch. G.*, t. XXXVII, 1904, p. 2665.

de fusion est 104° et qui correspond à l'acide fusible à 203° , subit sous l'action prolongée de l'anhydride acétique une isomérisation conduisant à un nouvel anhydride fusible à 125° , semblant correspondre au produit obtenu par Stobbe par action de la chaleur à 180° sur ce même anhydride.

Nous avons précisé que cet anhydride (point de fusion 125°), correspond à un nouvel acide, non signalé par Stobbe, fondant à 172° .

Nous avons vérifié que ces deux acides dibenzylsucciniques (point de fusion 203° et point de fusion 172°), sont bien inactifs sur la lumière polarisée et que l'acide fondant à 172° est seul dédoublable ⁽¹⁾.

Nous effectuons l'hydrogénation de l'acide dibenzylidènesuccinique à la température du bain-marie dans les conditions suivantes.

On met dans une capsule :

Acide dibenzylidènesuccinique	20 g.
Eau	500 cm ³
Lessive de soude	20 cm ³

La dissolution de l'acide étant complète, on ajoute par petites quantités à la fois 600 g. d'amalgame de sodium à 5 o/o (environ 5 fois la quantité théorique correspondant à 4 atomes d'hydrogène).

L'opération est réalisée au bain-marie et on remplace l'eau au fur et à mesure de son évaporation.

Lorsque tout l'amalgame a été introduit et que le dégagement d'hydrogène a cessé, on décante le liquide alcalin, on le filtre et on le verse dans une solution contenant un excès d'acide chlorhydrique : l'acide hydrogéné précipite presque immédiatement. On l'isole par filtration et on le purifie dans le benzène qui le dissout à l'ébullition et l'abandonne par refroidissement.

L'acide ainsi obtenu fond nettement au bloc Maquenne à

⁽¹⁾ P. CORDIER. *G. R.*, t. 192, 1931, p. 361.

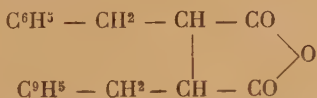
203°. Il est très peu soluble dans l'eau, insoluble dans le benzène à froid, beaucoup plus soluble à l'ébullition; ses sels alcalins de sodium, de potassium et d'ammonium sont très solubles dans l'eau. Son sel de calcium soluble à froid est précipité à l'ébullition. Cette propriété est avantageuse pour sa purification.

A cet effet l'acide est dissous dans l'ammoniaque; on ajoute ensuite une solution de chlorure de calcium: rien ne précipite à froid; on porte à l'ébullition: le sel de calcium précipite immédiatement.

Cet acide est bien inactif sur la lumière polarisée, examiné, au polarimètre en solution alcoolique à 1 o/o il ne donne aucune déviation.

ANHYDRIDES DIBENZYLSUCCINIQUES

Stobbe et von Vigier⁽¹⁾ ont obtenu par action du chlorure d'acétyle sur l'acide dibenzylsuccinique l'anhydride correspondant. Nous avons utilisé l'action de l'anhydride acétique sur l'acide dibenzylsuccinique qui nous a donné très facilement le même anhydride:



On porte le mélange d'acide et d'anhydride acétique au bain-marie 15 minutes.

Par addition d'eau, on obtient au bout de quelques instants un produit cristallin que l'on purifie dans l'alcool, où il est très soluble à chaud et peu à froid. Cet anhydride fond à 104°, température indiquée par Stobbe.

Ce même auteur signale que sous l'action de la chaleur à 180°, cet anhydride se transforme en un autre anhydride dont le point de fusion est 128°. Nous avons pu constater

(1) *D. Ch. G.*; t. XXXVII, 1904, p. 2666.

que sous l'influence d'un contact prolongé à 100° avec l'anhydride acétique, l'anhydride en question subit une isomérisation avec formation d'un nouvel anhydride fondant à 125° .

Nous l'avons obtenu dans les conditions suivantes :

Dans un ballon, on met :

Acide dibenzylsuccinique	0 g. 50
Anhydride acétique	5 cm ³

On porte à l'ébullition 6 heures. Au bout de ce temps, on précipite par l'eau ; le produit d'abord liquide s'épaissit rapidement et cristallise. On le purifie dans l'alcool.

Le produit obtenu en fins cristaux blancs fond à 125° .

Nous avons constaté, de plus, que par hydratation, après ébullition avec une solution de carbonate de sodium, cet anhydride donne naissance à un nouvel acide dibenzylsuccinique.

Cet acide fond à 172° .

Sous l'action modérée de l'anhydride acétique il régénère l'anhydrique fondant à 125° .

Ce nouvel acide dibenzylsuccinique est de même inactif sur la lumière polarisée ; examiné en solution alcoolique (concentration = 1/100) il ne donne aucune déviation.

CONSTITUTION DES DEUX ACIDES DIBENZYLSUCCINIQUE OBTENUS

L'acide dibenzylsuccinique étant un acide succinique dialcoylé symétriquement, la théorie laisse prévoir que cet acide peut exister sous deux formes stéréochimiques, l'une inactive par nature, l'autre racémique.

Nous avons cherché à déterminer lequel des deux acides dibenzylsucciniques obtenus était susceptible d'être dédoublé en composés actifs sur la lumière polarisée.

Dans ce but nous avons essayé le dédoublement de chacun des deux composés au moyen du sulfate de strychnine ; l'essai nous a montré que l'acide dibenzylsuccinique fondant à 203° , obtenu par hydrogénation de l'acide dibenzylidènesuccinique,

n'était pas susceptible de fournir de composés actifs ; au contraire l'acide fondant à 172° nous a fourni deux composés déviant la lumière polarisée, l'un à gauche, l'autre à droite, fait confirmant ainsi la constitution racémique de cet acide isomère.

Le dédoublement a été réalisé de la façon suivante.

On place dans une fiole à précipitation :

Acide dibenzylsuccinique (point de fusion : 172°). 1 g.

On le dissout dans une solution contenant :

Bicarbonate de potassium	0 g. 75
Eau.	50 cm ³

On ajoute une solution de sulfate de strychnine contenant :

Strychnine.	2 g. 25
Acide sulfurique.	1 cm ³
Eau.	250 cm ³ .

Cette dernière solution est obtenue en portant le mélange à l'ébullition ; on neutralise par addition d'ammoniaque jusqu'à neutralité au tournesol et on filtre. La solution limpide est ajoutée à la solution du sel de potassium : immédiatement se forme un précipité cristallin. On laisse refroidir et on filtre.

Le précipité obtenu est un mélange des sels de strychnine de l'acide gauche et droit où domine le gauche.

On décompose ce sel par un excès de carbonate de sodium, on filtre et on acidule par l'acide chlorhydrique. Le produit précipité, lavé et isolé est examiné au polarimètre en solution alcoolique ; il accuse une déviation gauche.

Les eaux-mères, filtrées à nouveau pour éliminer les traces de sel de strychnine, ne précipitent plus par l'acide chlorhydrique ; on les traite par l'éther ; les solutions étherées sont distillées et le résidu huileux repris par une solution de carbonate de sodium ; après filtration, on acidule par l'acide chlorhydrique : on obtient un produit cristallin ; isolé et lavé il donne en solution alcoolique une déviation à droite.

SÉPARATION DES DEUX ACIDES DIBENZYLSTYCHNINIQUES ACTIFS

Pour séparer les deux acides actifs nous avons utilisé la différence de solubilité du sel de strychnine gauche très peu soluble dans l'eau et du sel de strychnine droit plus soluble.

Dans ce but, le mélange constitué par les deux sels de strychnine obtenu dans la première précipitation a été repris par l'eau bouillante ; après cristallisation, on a effectué sur le produit isolé une nouvelle cristallisation. On a repris ainsi trois fois : a) par 500 cm³ d'eau, b) par 500 cm³ d'eau, c) par 400 cm³ d'eau.

L'acide droit, séparé des eaux-mères de la fraction b) a donné comme pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = + 22^0,29 \quad (v = 20 \text{ cm}^3, p = 0 \text{ g. } 1193, \\ l = 2dc, \alpha = + 0^016', t = 18^0),$$

Celui qui a été séparé de la partie c) a donné comme pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = + 22^0,84 \quad (v = 20 \text{ cm}^3, p = 0 \text{ g. } 1020, \\ l = 2dc, \alpha = + 0^014', t = 18^0).$$

Le composé gauche, obtenu par décomposition du sel de strychnine insoluble, dans la dernière reprise par l'eau, a donné comme pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = - 15^0,26 \quad (v = 20 \text{ cm}^3, p = 0 \text{ g. } 2620, \\ l = 2dc, \alpha = - 0^024', t = 18^0).$$

Ce composé étant encore mélangé de racémique, nous avons effectué une autre séparation des deux acides, semblable à la première, mais en effectuant deux nouvelles cristallisations ; c'est-à-dire que le produit obtenu dans la quatrième opération a été repris : d) par 350 cm³ d'eau.

Le sel de strychnine précipité après cette cinquième opération a été divisé en deux parties égales et on a repris la moitié par 100 cm³ d'eau.

L'autre moitié du sel de strychnine, décomposée par le carbonate de sodium, a donné après filtration et addition d'acide chlorhydrique, un précipité de produit gauche.

L'examen polarimétrique a donné :

$$[\alpha]_D = -29^{\circ},74 \quad (v = 20 \text{ cm}^3, p = 0 \text{ g. 1280, } l = 2dc, \alpha = -0^{\circ}22', t = 18^{\circ}).$$

Le sel de strychnine obtenu dans la dernière opération, décomposé à son tour, a donné un produit lévogyre qui a accusé un pouvoir rotatoire de :

$$[\alpha]_D = -29^{\circ},52 \quad (v = 20 \text{ cm}^3, p = 0 \text{ g. 1128, } l = 2dc, \alpha = -0^{\circ}20', t = 18^{\circ}).$$

Le pouvoir rotatoire n'augmentant plus, il semble que le produit ainsi obtenu est bien l'acide dibenzylsuccinique gauche et nous pouvons lui attribuer un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -29^{\circ},5$.

L'acide droit, séparé des eaux-mères, accusant un pouvoir rotatoire un peu plus faible, est encore mélangé de composé gauche.

Toutes ces déterminations ont été faites sur des dilutions dans l'alcool à 95° et à la température du laboratoire 18°.

Le pouvoir rotatoire, dans les conditions où nous nous sommes placé, ne varie pas sensiblement avec la dilution.

Les deux acides actifs ont un point de fusion voisin de 130°.

Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau que le composé racémique.

Le même essai de dédoublement effectué sur l'acide fondant à 203° a donné un sel de strychnine très peu soluble qui a régénéré, après décomposition, l'acide inactif.

Ces faits semblent en contradiction avec l'existence d'un acide racémique fondant à 204° signalé par Stobbe et von Vigier et dont l'anhydride fond à 155°; du reste ces auteurs ont obtenu par action de la chaleur sur cet anhydride un autre anhydride fondant à 140°; ce fait ne trouve pas d'explication avec la théorie du carbone asymétrique, puisque l'acide

dibenzylsuccinique ne peut exister que sous deux formes : l'une inactive par nature qui semble être l'acide, fusible à 203° , auquel correspond l'anhydride, dont le point de fusion est 104° , l'autre dédoublable et que nous avons trouvé être un acide fondant à 172° auquel correspond l'anhydride, fusible à 125° .

Sous l'action de la chaleur, l'anhydride de l'acide inactif subit une racémisation conduisant à l'anhydride de l'acide inactif par compensation.

Un autre fait qui vient à l'appui de notre thèse est que l'action plus prolongée de la chaleur ne modifie pas l'anhydride racémique.

Nous avons constaté qu'en chauffant beaucoup plus longtemps le mélange d'acide inactif et d'anhydride acétique (24 heures au lieu de 6 heures), on obtenait toujours le même anhydride fusible à 125° .

En résumé : l'acide dibenzylsuccinique se présente sous deux formes stéréoisomères : l'une indédoublable fondant à 203° , dont l'anhydride fond à 104° ; par isomérisation, cet anhydride se transforme en un anhydride fondant à 125° qui, par hydratation, nous a fourni un acide racémique, dédoublable fondant à 172° .

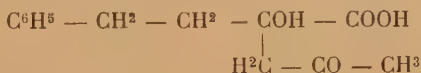
CHAPITRE II

ACIDES PHÉNYLÉTHYLMALÉIQUE ET PHÉNYLÉTHYLFUMARIQUE

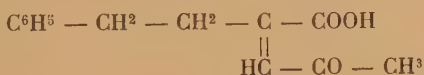
Le point de départ qui nous a permis l'obtention de ces deux acides est l'amide styrylglycolique (dénommée γ -phényl- α -oxyisocrotonique)



Sous l'influence des alcalis, ce corps donne naissance à l'acide benzylpyruvique $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{COOH}$, qui, en milieu alcalin et en présence d'acétone, donne, par aldolisation, l'acide acétone-benzylpyruvique :



Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ce dernier acide est déshydraté et donne l'acide éthylénique correspondant :



Enfin, soumis à l'action de l'hypochlorite de sodium, cet acide donne, suivant les conditions de réaction, deux acides isomères :



et

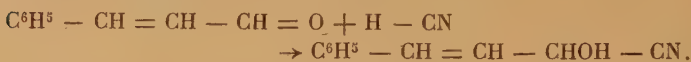


AMIDE γ -PHÉNYL- α -OXYISOCROTONIQUE. — L'amide γ -phényl- α -oxyisocrotonique, dont la préparation est due à Fittig ⁽¹⁾, a été étudiée d'une manière très approfondie par M. le professeur Bougault ⁽²⁾.

S'inspirant des recherches de Fittig, M. Bougault a donné un procédé de préparation de cette amide dont les rendements ont été très améliorés.

Le principe de la préparation est le suivant :

L'aldéhyde cinnamique mis en présence d'acide cyanhydrique donne naissance à un nitrile alcool :



Ce nitrile hydraté par un mélange sulfochlorhydrique donne l'amide correspondante.

Le produit obtenu est souillé de résine ; on le purifie par plusieurs traitements à l'eau bouillante.

Ainsi purifiée l'amide se présente en paillettes brillantes, incolores, fusibles à 141°.

Elle est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau à l'ébullition, peu soluble dans l'acétone à froid, très soluble à chaud.

Action de la soude. — M. Bougault a montré que sous l'action de la soude à l'ébullition l'amide γ -phényl- α -oxyisocrotonique donne plusieurs acides dont principalement l'acide benzylpyruvique ⁽³⁾ $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{COOH}$, propriété que M. Bougault a mise à profit pour la préparation de ce dernier acide, facilement isolé par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite.

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCXCIX, 1858, p. 28.

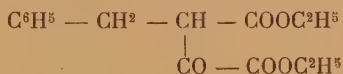
⁽²⁾ *C. R.*, t. 155, 1912, p. 477 ; *Journ. Ph. Ch.* [7], 1912, t. VI, p. 337 et 1913, t. VIII, p. 295.

⁽³⁾ *Journ. Ph. ch.*, [7], t. VI, 1912, p. 337.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE BENZYL-PYRUVIQUE. — L'acide benzylpyruvique a été préparé pour la première fois par Fittig⁽¹⁾ par isomérisation de l'acide γ -phényl- α -oxyisocrotonique :

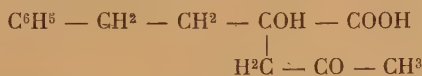


et la même année par Wislicenus et Münzesheimer⁽²⁾ par décomposition de l'éther benzyloxalacétique :

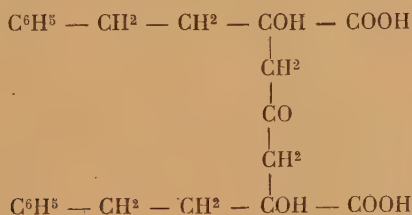


sous l'action de l'acide sulfurique normal.

M. Bougault a montré qu'il se combine avec l'acétone, soit molécule à molécule, en milieu alcalin, en donnant l'acide acétone-benzylpyruvique :



soit entre deux molécules d'acide et une molécule d'acétone en donnant ainsi l'acide benzylpyruvique-acétone-benzylpyruvique⁽³⁾



ACTION DE LA SOUDE, EN PRÉSENCE D'ACÉTONE, SUR L'AMIDE γ PHÉNYL- α -OXYISOCROTONIQUE. — Placée en milieu alcalin, en présence d'acétone, l'amide γ -phényl α -oxyisocrotonique donne, dans les mêmes conditions que l'acide benzylpyruvique, les deux acides acétone-benzylpyruvique et benzylpyruvique-acétone-benzylpyruvique.

(¹) *Liebigs Ann.*, t. CCXCIX, 1898, p. 28.

(²) *D. ch. G.*, t. XXXI, 1898, pp. 555 et 3133.

(³) *Journ. Ph. Ch.* (7), t. VI, 1912, p. 343.

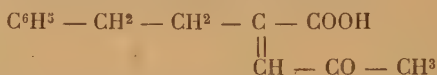
L'alcali transforme d'abord l'amide γ -phényl- α -oxyisocrotonique en acide γ -phényl- α -oxyisocrotonique lequel s'isomérisé en acide benzylpyruvique qui réagit finalement sur l'acétone.

Les propriétés de l'acide acétone-benzylpyruvique ont été indiquées par M. Bougault. Il fond à 61° et cristallise avec une molécule d'eau. Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, peu soluble à froid dans le benzène, très soluble à chaud.

Sous l'action de la soude étendue, à l'ébullition, il se décompose en régénérant l'acétone et l'acide benzylpyruvique.

DÉSHYDRATATION DE L'ACIDE ACÉTONE-BENZYLPYRURIQUE

M. Bougault a signalé que, sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu, l'acide acétone-benzylpyruvique donne, par déshydratation, un acide éthylénique (¹) :



Nous avons réalisé cette déshydratation dans les conditions suivantes :

Dans un ballon de 250 cm³ on dissout 5 g. d'acide acétone-benzylpyruvique dans 10 cm³ d'acide acétique et 5 cm³ d'eau. On ajoute 3 cm³ d'acide chlorhydrique. On adapte au ballon un réfrigérant ascendant et on chauffe une heure au-dessus du bain-marie bouillant.

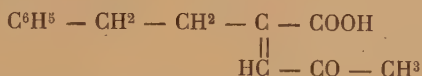
On refroidit et précipite par 80 cm³ d'eau : immédiatement se forme un précipité cotonneux. L'acide précipité est isolé et essoré. On le reprend par le carbonate de sodium et on lave à l'éther. La solution alcaline séparée est acidulée par l'acide acétique qui précipite l'acide cherché.

On le purifie par cristallisation dans le benzène qui le dis-

(¹) *Journ. Ph. Ch.* [7], t. VI, 1912, p. 343 ; *C. R.*, t. 155, 1912, p. 477.

sout bien à chaud et très peu à froid. Cependant le benzène en retient un peu. On distille et on reprend le résidu par le carbonate de sodium, on épuise à l'éther et on précipite par l'acide acétique.

L'acide obtenu :



est le méthylolique 3-phényl-1-hexène-3-one 5.

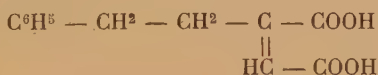
Il se présente en belles aiguilles cristallines, d'aspect cotonneux, fusibles à 95°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'alcool, peu soluble dans le benzène à froid, très soluble dans ce solvant à l'ébullition.

Le titrage acidimétrique nous a donné comme poids moléculaire : 217 (théorie 218).

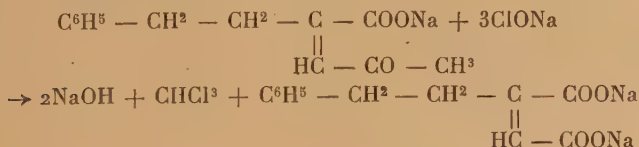
(Prise d'essai 0 g. 2310, n_{cm^3} KOH N/10 : 10 cm³ 6, indicateur : phtaléine).

OXYDATION DE L'ACIDE CÉTONIQUE

Soumis à l'action de l'hypochlorite de sodium en milieu alcalin (1), l'acide précédent est oxydé avec création d'une nouvelle fonction carboxylée et formation d'un diacide :



On obtient suivant la réaction classique :



L'oxydation effectuée à la température du laboratoire est totale au bout de 30 minutes ; elle est accélérée à la température du bain-marie et est complète au bout de 15 minutes.

(1) P. CORDIER, *C. R.*, t. 186, 1928, p. 870.

Le diacide qui a pris naissance est libéré par l'acide chlorhydrique ; mais afin d'éviter l'action du chlore provenant de l'hypochlorite en excès, il est nécessaire d'ajouter avant l'acide minéral un réducteur, tel que le bisulfite de sodium.

On obtient ainsi deux acides précipités qu'on isole dans l'éther. Ces deux acides sont isomères. L'un fond à 104° , l'autre à 202° . On utilise pour leur séparation une propriété particulière du premier, celle de donner un sel acide de sodium très peu soluble dans l'eau, précipité par acidulation acétique de sa solution sodique.

Lorsqu'on effectue cette séparation sur le mélange des deux acides, le composé fondant à 202° reste dans les eaux-mères ; on l'en précipite par l'acide chlorhydrique.

La technique que nous avons employée est donc la suivante :

Dans une fiole d'Erlenmeyer, on met :

Acide cétonique. 5 g.

On ajoute une solution préparée à l'avance de :

Lessive de soude 15 cm³

Eau 75 cm³

La dissolution est effectuée à froid et on ajoute à la solution alcaline :

Eau de Javel (titrant environ 40 g. de Cl par litre) 150 cm³.

On met au bain-marie un quart d'heure.

Immédiatement le liquide se trouble et on perçoit nettement une odeur de chloroforme. Au bout de quinze minutes le liquide est redevenu limpide. On refroidit sous un courant d'eau et on ajoute :

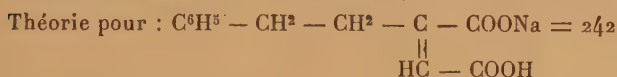
Bisulfite de sodium (solution concentrée) 50 cm³.

Le mélange s'échauffe par suite de la réaction de l'hypochlorite restant sur le bisulfite ; on laisse refroidir et on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès : il se forme un précipité laiteux qui disparaît avec un excès d'acide.

Les liqueurs acides sont épuisées à l'éther et la solution étherée agitée avec une solution de carbonate de sodium à 10 o/o jusqu'à cessation d'effervescence. La solution alcaline décantée est traitée par l'acide acétique qui précipite le sel acide de sodium de l'acide phényléthylmaléique.

En effet le produit filtré et desséché laisse après calcination sur une lame de platine un résidu notable alcalin.

Son poids moléculaire déterminé par acidimétrie est : 243.



(Prise d'essai : 0 g. 100, n_{cm^3} KOHN/10 : 4 cm^3 1, indicateur : phtaléine).

Il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau chaude, il se dissout rapidement en milieu alcalin en donnant le sel disodique et en milieu chlorhydrique en donnant l'acide phényléthylmaléique soluble dans l'eau.

Les eaux-mères, après élimination du composé sodé, sont traitées par un grand excès d'acide chlorhydrique, qui précipite après quelques instants, en plus faible proportion, l'isomère fumarique.

On obtient, dans ces conditions, avec 5 g. d'acide cétonique :

4 g. de sel acide de sodium du dérivé maléique.

0 g. 05 à 0 g. 10 d'acide phényléthylfumarique.

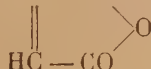
Acide phényléthylmaléique.

Le sel acide de sodium isolé est repris par l'eau et additionné d'un très léger excès d'acide chlorhydrique; l'acide correspondant est libéré et on l'extrait au moyen de l'éther.

Par évaporation la solution abandonne un produit liquide qui cristallise peu à peu.

Ce produit fond mal vers 80°. Il est constitué par un mélange d'acide phényléthylmaléique et d'anhydride correspondant. Pour séparer ces deux composés, on utilise avan-

L'anhydride $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C - CO$ est insoluble



dans l'eau, très soluble dans l'éther et le benzène, peu soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Subst. : 0 g. 1535; CO^2 : 0 g. 4035; H^2O : 0 g. 0695; trouvé : C : 71,32; H : 5,02; calculé pour $C^{12}H^{10}O^3$; C : 71,64; H : 4,97.

Si l'on chauffe l'acide phényléthylmaléique avec l'anhydride acétique à la température d'ébullition durant 3 heures, on constate que le produit obtenu est identique à l'anhydride précédent.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE PHÉNYLÉTHYLFUMARIQUE

L'hydrogénation de l'acide phényléthylmaléique est assez pénible à réaliser au moyen de l'amalgame de sodium, cet acide semblant présenter une certaine résistance à l'hydrogénation; toutefois nous avons pu la réaliser par cet agent, en employant un grand excès de réactif et en l'introduisant par faible quantité à la fois.

On met dans une capsule :

Acide phényléthylmaléique	1 g.
Eau	50 cm ³
Lessive de soude	1 cm ³

On place au bain-marie et on ajoute par petites quantités à la fois en ayant soin de maintenir le volume constant par addition d'eau : 60 g. d'amalgame de sodium à 3 o/o (soit 8 à 10 fois la quantité théorique).

Le liquide alcalin est décanté et, après filtration, versé dans un excès d'acide chlorhydrique dilué : l'acide hydrogéné précipite. Cet acide est l'acide phényléthylsuccinique.

Il fond, en effet, au même point de fusion que cet acide : 136°⁽¹⁾.

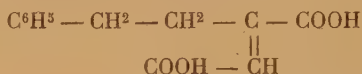
(1) MEISENHEIMER et THIELE, *Liebigs Ann.*, t. CCCVI, 1899, pp. 259 et 261.

Le mélange du produit obtenu avec un échantillon authentique d'acide phényléthylsuccinique n'a pas accusé de diminution de température de fusion.

Acide phényléthylfumarique.

L'acide obtenu par précipitation chlorhydrique des liqueurs mères après séparation du dérivé sodé fond à 202°.

C'est un acide phényléthylfumarique :



En effet son poids moléculaire, déterminé acidimétriquement, est 222 (théorie : 220).

(Prise d'essai : 0 g. 1510 ; n_{cm^3} KOH N/10 : 13 cm³ 6, indicateur : phtaléine).

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'alcool.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Subst. : 0 g. 1425 ; CO₂ : 0 g. 3390 ; H₂O : 0 g. 0690 ; trouvé : C : 64,91 ; H : 5,40 ; calculé pour C¹²H¹²O⁴ ; C : 65,45 ; H : 5,45.

Soumis à l'action de l'anhydride acétique, l'acide ne donne pas d'anhydride.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE PHÉNYLÉTHYLFUMARIQUE

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium s'effectue beaucoup plus rapidement qu'avec l'acide précédent et même à froid.

On obtient, ainsi qu'avec l'acide phényléthylmaléique, l'acide phényléthylsuccinique fondant à 136°.

Cet acide, possédant le même poids moléculaire que l'acide phényléthylmaléique, donnant le même composé hydrogéné, mais résistant à l'action de l'anhydride acétique, est donc bien l'isomère fumarique de ce dernier.

INFLUENCE DU BISULFITE DE SODIUM

Nous nous sommes demandé si ces deux acides se formaient simultanément d'une façon nécessaire ou si la formation de l'un d'eux était conditionnée par une modalité de la préparation.

Au cours de nos essais, il nous est apparu que le bisulfite de sodium pouvait avoir un rôle dans l'isomérisation.

Pour le montrer, nous avons, d'une part, vérifié qu'en réduisant l'hypochlorite de sodium par l'anhydride arsénieux, au lieu de bisulfite de sodium, on n'obtenait que le dérivé cis; d'autre part nous avons constaté que l'acide phényl-éthylmaléique mis en contact avec un léger excès de bisulfite de sodium était susceptible de se transformer partiellement en acide phényléthylfumarique.

Pour établir l'action du bisulfite de sodium au moment de la destruction de l'hypochlorite de sodium nous avons opéré de la façon suivante.

Nous avons, dans une série d'essais, effectué la destruction de l'hypochlorite par le bisulfite et parallèlement nous avons effectué des essais en substituant l'anhydride arsénieux au bisulfite de sodium.

1^o Action du bisulfite de sodium.

Dans un ballon de 500 cm³ nous avons mis :

Acide cétonique	5 g.
Eau	75 cm ³
Lessive de soude	15 cm ³
Eau de Javel (titre 10 ^o à 11 ^o chlorométriques).	150 cm ³

On a laissé au bain-marie un quart d'heure et ajouté :

Bisulfite de sodium	50 cm ³
-------------------------------	--------------------

Après refroidissement on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès jusqu'à dissolution du précipité obtenu.

La liqueur acide est agitée avec de l'éther et la solution

éthérée séparée est épuisée avec une solution de carbonate de sodium. La solution alcaline obtenue est additionnée d'un léger excès d'acide acétique qui précipite le sel acide de sodium de l'acide phényléthylmaléique, puis après filtration on ajoute un excès d'acide chlorhydrique qui précipite le dérivé fumarique.

On obtient ainsi :

Sel acide de sodium du dérivé maléique	3 g. 15
Acide phényléthylfumarique	0 g. 45

2° Action de l'anhydride arsénieux.

L'essai est effectué de la même façon, mais on remplace le bisulfite de sodium par une solution récente d'anhydride arsénieux :

Anhydride arsénieux	10 g.
Carbonate de sodium	10 g.
Eau	100 cm ³

Après un contact de quelques minutes, on ajoute, après refroidissement, un excès d'acide chlorhydrique et on continue l'opération comme dans l'essai précédent.

On obtient, dans ces conditions, uniquement le sel acide de sodium précipité par l'acide acétique, mais pas d'acide phényléthylfumarique : soit 5 g. 30 de sel acide de sodium de l'acide phényléthylmaléique.

3° De façon à nous placer rigoureusement dans les mêmes conditions de milieu et de température, nous avons fait une autre série d'expériences dans lesquelles nous avons d'abord oxydé une certaine quantité d'acide cétonique par un excès d'hypochlorite de sodium, et ensuite la solution étant divisée en deux parties, nous avons dans l'une ajouté du bisulfite de sodium, dans l'autre de l'anhydride arsénieux, de façon ainsi à prouver que l'hypochlorite seul n'intervenait pas dans la formation du dérivé fumarique.

L'expérience est réalisée comme précédemment sur 5 g. d'acide cétonique et la solution alcaline est divisée en deux parties égales.

On traite l'une par 25 cm³ de bisulfite de sodium ; l'autre, par une solution d'anhydride arsénieux renfermant 4 g. 71 de ce corps.

Le traitement déjà décrit donne dans la première partie :

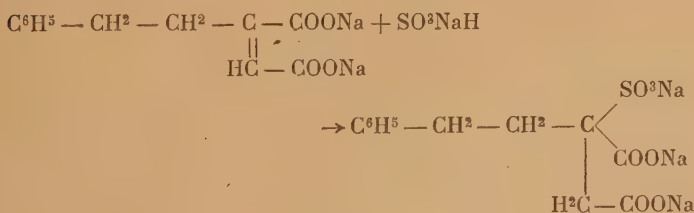
- 1° Le sel acide de sodium du dérivé maléique. 2 g.
2° Le dérivé fumarique 0 g. 20,

dans la deuxième partie uniquement le sel acide de sodium du dérivé maléique.

Nous avons remarqué, en outre, que la proportion du dérivé fumarique formé était très faible, environ le dixième de la quantité d'acide phényléthylmaléique, et nous nous sommes demandé si un contact plus prolongé du bisulfite de sodium ou une action plus énergique à une température plus élevée n'aurait pas une influence favorable sur l'augmentation du dérivé fumarique.

Nous avons constaté qu'un contact plus prolongé du bisulfite de sodium n'influait nullement la proportion du dérivé cis trans formé et que d'autre part la proportion du dérivé maléique diminuait considérablement au point de disparaître totalement.

Cette disparition du dérivé maléique peut s'expliquer par la formation au contact du bisulfite de sodium d'un dérivé sulfoné



très stable et non décomposé par les acides.

Du reste la quantité de dérivé sodé formé après l'emploi du bisulfite de sodium est toujours inférieure à celle obtenue par l'emploi de l'anhydride arsénieux, compte tenu du dérivé fumarique formé.

De même si on élève la température, le bisulfite de sodium se combine beaucoup plus rapidement au dérivé maléique.

Le bisulfite de sodium semble donc agir instantanément dans la transformation du dérivé maléique en dérivé fumarique.

Action du gaz sulfureux. — Nous nous sommes demandé en outre si la transformation isomérique n'aurait pas lieu sous l'action du gaz sulfureux formé au moment de l'action de l'acide chlorhydrique sur le bisulfite et pour prouver cette action nous avons laissé en contact plus ou moins prolongé le dérivé maléique, formé après l'oxydation, avec du bisulfite de sodium et un excès d'acide chlorhydrique. Les essais ainsi effectués nous ont montré qu'il n'y avait pas eu augmentation du dérivé fumarique formé.

Nous donnons dans le tableau suivant une série d'expériences réalisées sur l'acide cétonique.

Réducteur	Acide cétonique	Dérivé trouvé	maléique théorie	Dérivé trouvé
SO^3NaH à froid . . .	2 g. 50	2 g.	2 g. 52	0 g. 10
SO^3NaH contact de				
24 heures	2 g. 50	pas	2 g. 52	0 g. 10
As^2O^3	5 g.	4 g. 81	5 g. 04	pas
SO^3NaH à chaud . . .	5 g.	2 g. 86	5 g. 04	0 g. 50

On voit qu'en employant l'anhydride arsénieux comme réducteur, on n'obtient pas de dérivé fumarique et que la proportion d'acide phényléthylmaléique formé (4 g. 81) est presque théorique (5 g. 04). Avec le bisulfite de sodium ajouté à froid on trouve qu'il y a formation de 0 g. 10 d'acide phényléthylfumarique et de 2 g. au lieu de 2 g. 52 de dérivé maléique. Avec le bisulfite de sodium ajouté à chaud, on

trouve une quantité plus grande de dérivé fumarique, mais une partie du dérivé maléique a disparu (2 g. 86 au lieu de 5 g. théoriquement), à l'état de dérivé sulfoné.

Un contact de 24 heures à froid avec du bisulfite montre que le dérivé maléique a disparu totalement à l'état de dérivé sulfoné en même temps qu'une faible partie s'est transformée en dérivé fumarique.

ACTION DU BISULFITE DE SODIUM SUR L'ACIDE PHÉNYLÉTHYLMALÉIQUE

Nous avons montré que le bisulfite de sodium intervenait dans la transformation de l'acide phényléthylmaléique en acide phényléthylfumarique au moment même de la formation de ce premier.

Nous avons, de plus, prouvé expérimentalement que ce même réactif était susceptible de transformer le dérivé *cis* en *cis trans*.

Toutefois nous avons remarqué que l'action du bisulfite de sodium ne se montrait pas constante et nous nous sommes demandé si, dans la préparation des deux isomères, l'action oxydante de l'hypochlorite sur le bisulfite n'avait pas un rôle énergétique ayant pour effet d'augmenter l'action du bisulfite en excès sur l'acide phényléthylmaléique.

Il nous est apparu alors que l'hypochlorite de sodium augmentait, en effet, l'activité de la réaction et que la substitution d'un autre oxydant, tel que le permanganate de potassium, conduisait au même résultat.

Nous avons effectué les essais suivants :

1° *Action du bisulfite seul.*

Dans un ballon de 100 cm³, on met :

Sel acide de sodium de l'acide phényléthylmaléique	: 1 g.
Eau	30 cm ³

On porte au bain-marie bouillant; au bout de quelques

instants le sel acide de sodium est entièrement dissous ; on ajoute :

Bisulfite de sodium 5 cm³

On maintient au bain-marie 5 minutes. On refroidit et on ajoute :

Acide chlorhydrique 5 cm³

Après refroidissement on agite avec de l'éther et la solution étherée est traitée par une solution de carbonate de sodium jusqu'à cessation d'effervescence. La solution alcaline est acidulée par l'acide acétique qui précipite le sel acide de sodium non transformé. Après filtration, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique : on obtient un précipité d'acide phényléthylfumarique ; en effet le corps séché fond à 202° et présente tous les caractères du dérivé fumarique.

Néanmoins, comme nous l'avons déjà dit, cette réaction se montre très inconstante. Nous avons effectué plusieurs essais en modifiant d'une part la réaction du milieu et d'autre part la durée de contact du bisulfite à froid et à chaud.

Il nous est apparu que la réaction la meilleure était celle voisine de la neutralité, le milieu ne devant pas avoir une alcalinité trop forte qui transformerait le bisulfite en sulfite neutre. La durée de contact du bisulfite n'augmente pas la proportion du dérivé fumarique et à chaud, au bout de quelques instants, le dérivé maléique disparaît totalement par formation de dérivé sulfoné.

L'essai est effectué de la façon suivante : on met dans un ballon :

Acide phényléthylmaléique.	0 g. 20
Lessive de soude	1/2 cm ³
Eau	10 cm ³
Bisulfite de sodium	2 cm ³

On chauffe à reflux au bain-marie 2 heures. Après refroidissement l'addition d'acide acétique ne donne rien : le dérivé maléique a disparu ; l'acide chlorhydrique précipite des traces d'acide phényléthylfumarique.

2° *Action simultanée du bisulfite et de l'hypochlorite.*

Lorsqu'on ajoute, après le bisulfite de sodium, une proportion d'hypochlorite insuffisante pour oxyder tout le bisulfite, on constate que la formation du dérivé fumarique est constante. Nous opérons ainsi :

Sel acide de sodium du dérivé maléique	1 g.
Eau	20 cm ³
Lessive de soude	2 cm ³

On dissout au bain-marie et on ajoute :

Bisulfite de sodium	10 cm ³
-------------------------------	--------------------

On maintient au bain-marie et on ajoute dans la liqueur chaude :

Eau de Javel	15 cm ³
------------------------	--------------------

On laisse refroidir et on acidule par un excès d'acide chlorhydrique (7 à 8 cm³) : on extrait à l'éther et on reprend par une solution de carbonate de sodium.

La solution alcaline précipite par l'acide acétique et donne par l'acide chlorhydrique le dérivé fumarique.

3° *Action simultanée du bisulfite et du permanganate de potassium.*

Nous avons substitué à l'hypochlorite le permanganate de potassium qui nous a conduit au même résultat. Nous avons opéré ainsi :

Sel acide de sodium du dérivé maléique	1 g.
Eau	20 cm ³
Lessive de soude	2 cm ³

On a ajouté :

Bisulfite de sodium	10 cm ³
-------------------------------	--------------------

On a chauffé au bain-marie quelques minutes et ajouté une solution de :

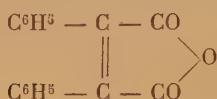
Permanganate de potassium	1 g.
Eau	20 cm ³

Après filtration pour éliminer le bioxyde de manganèse

pour les valences libres de l'acide éthylénique permet à la molécule une mobilité plus grande favorisant ainsi l'orientation des carboxyles ; ce changement de position de la forme maléique à la forme fumarique étant une transformation exothermique se trouve donc favorisé par l'énergie fournie par une réaction instantanée telle qu'est celle de l'oxydation du bisulfite par l'oxydant.

CHAPITRE III

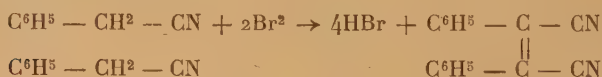
ANHYDRIDE DIPHÉNYLMALÉIQUE



La préparation et l'étude de cet anhydride ont été faites par Reimer ⁽¹⁾. Il l'obtient par action du brome, soit sur l'acide phénylacétique, soit sur le cyanure de benzyle avec hydratation du dérivé dicyané obtenu.

Récemment Mme Ramart Lucas et M. J. Hoch ⁽²⁾, s'inspirant d'un travail de Rüchneimer ⁽³⁾, ont préparé cet anhydride en utilisant l'action de l'amidure de sodium sur l'éther phénylbromacétique ; l'éther diphénylmaléique obtenu conduit par saponification au sel alcalin de l'acide diphénylmaléique.

Nous avons employé la méthode de Reimer dont le principe est le suivant : le brome réagit à une température de 170° sur le cyanure de benzyle pour donner un dinitrile, d'après le processus :



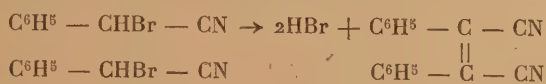
En réalité le brome réagit d'abord sur le groupement latéral pour donner un dérivé de substitution $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CHBr} - \text{CN}$ et finalement deux molécules de ce composé réagissent l'une

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, t. XIII, 1880, p. 742 ; *D. ch. G.*, t. XIV, 1881, p. 1797.

⁽²⁾ *Ann. de Ch.*, t. XIII, 1930, pp. 389 et 398.

⁽³⁾ *D. ch. G.*, t. XV, 1882, p. 1625.

sur l'autre avec élimination d'acide bromhydrique et création d'une double liaison :



La saponification de ce dinitrile par la potasse, en milieu alcoolique, conduit au sel alcalin de l'acide diphenylmaléique. L'acide correspondant, libéré par un acide fort, est instable et donne, dès sa formation, l'anhydride correspondant.

Nous avons suivi la technique de Reimer pour la préparation du dinitrile ; le produit obtenu, purifié plusieurs fois dans le benzène, fond à 158° - 159° et présente les caractères indiqués par l'auteur ; il est insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines, soluble dans l'alcool qui se prête bien aussi à sa purification.

Reimer mentionne que sous l'influence de la potasse alcoolique le dinitrile donne deux produits différents ; avec un excès de potasse, il se forme un nitrile acide ; par action plus prolongée de l'alcali, le sel de l'acide diphenylmaléique.

Nous avons précisé que la potasse alcoolique agit en deux stades :

1^o Hydratation d'une des fonctions nitriles et formation du sel de potassium d'un nitrile acide :



2^o Hydratation de ce composé et formation du sel de potassium de l'acide bibasique :



1^o Le premier temps de l'hydratation s'effectue lorsqu'on traite le dinitrile par un excès de potasse alcoolique à l'ébullition pendant quelques instants (10 minutes). Après élimination de l'alcool, on reprend par l'eau ; on obtient immédiatement un abondant précipité jaune clair, insoluble dans l'éther ; ce produit est un sel de potassium dont on libère

l'acide par un excès d'acide chlorhydrique; on obtient ainsi un précipité jaune. Les liqueurs, séparées du sel de potassium insoluble, acidulées par l'acide chlorhydrique, abandonnent un précipité jaune cristallin, identique au produit provenant de la décomposition du sel de potassium. Ce précipité insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool; il se dissout dans les solutions alcalines ainsi que dans les solutions de carbonate de sodium. Il fond à 222° .

2^o Si on continue l'hydratation du dinitrile en chauffant avec la potasse alcoolique plus longtemps (1 heure $\frac{1}{2}$ à 2 heures), on obtient le sel de potassium de l'acide diphénylmaléique.

Nous avons constaté, de même, que le produit obtenu dans le premier temps de l'hydratation conduit de la même façon sous l'influence de la potasse alcoolique à l'acide diphénylmaléique.

Nous avons réalisé l'hydratation de la façon suivante :

On chauffe à reflux durant 2 heures :

Nitrile acide	0 g. 30
Potasse	0 g. 25
Alcool	10 cm ³

L'alcool étant éliminé par évaporation, le résidu est repris par l'eau; on obtient une solution légèrement louche qui est filtrée. La solution limpide obtenue, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, donne immédiatement un précipité jaune clair. Le précipité filtré et séché fond à 156° et présente tous les caractères de l'anhydride indiqués par Reimer. Il est insoluble dans les liqueurs alcalines à froid et se dissout peu à peu à l'ébullition, il est soluble dans l'alcool et l'éther.

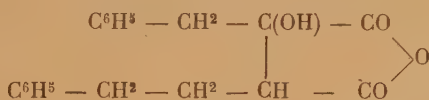
ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

Nous avons essayé l'action de l'anhydride acétique sur l'anhydride diphénylmaléique, sans résultat; cet anhydride semblant présenter une grande stabilité résiste à l'action de l'anhydride acétique et se trouve inaltéré.

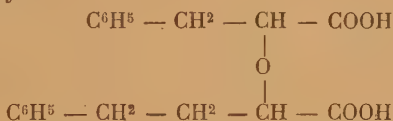
CHAPITRE IV

ACIDES BENZYLIDÈNEPHÉNYLÉTHYLSUCCINIQUE, ANISYLIDÈNEPHÉNYLÉTHYLSUCCINIQUE, BENZYLIDÈNEBENZYL-SUCCINIQUE ET ANISYLIDÈNEBENZYLSUCCINIQUE. ANHYDRIDES ALCOOLS CORRESPONDANTS

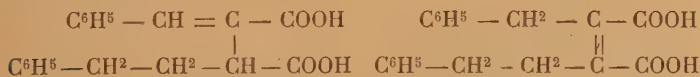
Nous avons indiqué que l'anhydride alcool :



obtenu par M. Bougault par action de l'anhydride acétique sur l'éther-oxyde :



subit, sous l'action des alcalis, une tautomérisation, conduisant à l'obtention, suivant l'agent employé, d'un acide éthylénique différent :



et nous avons précisé que ces acides donnent sous l'action prononcée de l'anhydride acétique le même composé qui est l'anhydride alcool dont ils dérivent par action des alcalis.

M. Bougault a effectué la synthèse d'un de ces acides éthyléniques, l'acide benzylidènephényléthylsuccinique (¹). Il l'a obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec

(¹) *C. R.*, t. 181, 1925, p. 247; *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. XLI, p. 665.

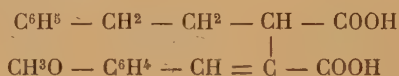
l'éther méthylique de l'acide phényléthylsuccinique en présence du sodium dans l'éther anhydre.

Cet acide fond à 168° ; il donne sous l'action de l'anhydride acétique un anhydride normal et par action plus prononcée l'anhydride à fonction alcooltertiaire fondant à 75°.

Acide anisylidènephényléthylsuccinique.

Nous avons cherché si la présence de deux groupements aralcoylés substitués symétriquement dans la molécule succinique n'était pas la condition nécessaire pour réaliser l'obtention de ces anhydrides alcools et nous avons, à cet effet, modifié la formule de l'acide benzylidènephényléthylsuccinique en introduisant un groupement méthoxylé.

Nous avons, dans ce but, préparé l'acide anisylidènephényléthylsuccinique ⁽¹⁾ :



Préparation. — Cet acide a été obtenu par la réaction de Claisen : condensation de l'aldéhyde anisique avec l'éther méthylique de l'acide phényléthylsuccinique.

La préparation de ce corps nécessitait donc :

- a) la préparation de l'acide phényléthylsuccinique,
- b) la condensation de l'aldéhyde anisique avec l'éther méthylique de cet acide.

a) *Préparation de l'acide phényléthylsuccinique.* — Nous l'avons obtenu, d'après le mode opératoire déjà cité, par hydrogénation de l'acide phényléthylmaléique et de l'acide phényléthylfumarique au moyen de l'amalgame de sodium.

Cet acide fond à 136°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'alcool.

⁽¹⁾ P. CORDIER, *G. R.*, t. 189, 1929, p. 538.

b) *Préparation de l'éther diméthylque de l'acide phényléthylsuccinique.* — Nous l'avons préparé par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution de l'acide dans l'alcool méthylique absolu.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon de 200 cm³, on met :

Acide phényléthylsuccinique	12 g.
Alcool méthylique absolu	20 g.

La dissolution est effectuée au bain-marie. On fait passer dans cette solution un courant de gaz chlorhydrique sec, jusqu'à saturation. Puis on porte au bain-marie bouillant sous réfrigérant à reflux pendant 6 heures.

Au bout de ce temps, l'alcool méthylique est distillé au bain-marie; on précipite dans l'eau froide, on lave l'éther méthylique avec une solution de carbonate de sodium et on isole dans l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée, puis distillée au bain-marie.

Le résidu est finalement distillé dans le vide.

La presque totalité du liquide passe à 198°-200° sous 20 mm.

Cet éther se présente sous la forme d'une huile incolore, réfringente, d'odeur fade :

$$n_D^{20} = 1,5025.$$

c) *Condensation de l'éther méthylique avec l'aldéhyde anisique.* — Cette condensation a été effectuée selon la méthode classique de Claisen, en présence du sodium dans l'éther anhydre (1):

La réaction est assez vive, l'aldéhyde anisique réagissant avec beaucoup de facilité; aussi est-il nécessaire de refroidir le mélange dans la glace.

Nous avons suivi ce mode opératoire :

(1) P. CORDIER, *C. R.*, t. 189, 1929, p. 538.

Dans un ballon de 250 cm³, on met :

Éther anhydre. 100 cm³

On ajoute :

Sodium en fil 3 g.

Puis :

Éther méthylique de l'acide phényléthylsuccinique. 26 g.

On place le ballon dans la glace et on adapte un bouchon muni d'un réfrigérant ascendant.

On ajoute, lorsque le mélange est suffisamment refroidi, par le haut du réfrigérant :

Aldéhyde anisique 15 g.

L'addition d'aldéhyde est faite goutte à goutte.

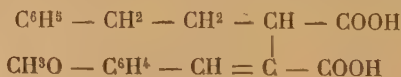
La réaction ne tarde pas à s'amorcer et le sodium disparaît assez rapidement. On abandonne le mélange dans l'eau froide pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on obtient une masse gélatineuse légèrement colorée.

On distille l'éther au main-marie, le résidu est repris par 100 à 150 cm³ d'eau dans lequel il se dissout. On additionne d'un excès de lessive de soude (15 cm³) et on porte à l'ébullition durant une heure et demie de façon à saponifier les éthers méthyliques.

Après refroidissement, la solution alcaline est versée dans un excès de solution d'acide chlorhydrique contenant 35 cm³ d'acide chlorhydrique et 50 cm³ d'eau. Immédiatement se forme un dépôt sirupeux qui s'épaissit peu à peu et devient pâteux au bout de 24 heures.

Ce produit souillé de résine est avantageusement purifié par le benzène qui dissout le tout à chaud et abandonne lentement par refroidissement l'acide cherché. Une nouvelle cristallisation dans le benzène donne un produit très pur. On obtient ainsi 10 g. de produit.

L'acide obtenu est l'acide anisylidènephényléthylsuccinique :



Propriétés. — Il fond à 170° . Avant cette température, maintenu sur le bloc Maquenne, il fond lentement en se décomposant, par suite de sa déshydratation et de sa transformation en anhydride.

Il est insoluble dans l'eau, insoluble dans le benzène à froid, très soluble à l'ébullition, très soluble dans l'éther et l'alcool.

Les sels alcalins de sodium et de potassium sont très solubles dans l'eau; ses sels de calcium et de baryum sont très peu solubles.

Son sel ammoniacal est peu soluble dans l'eau et se trouve précipité totalement par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette propriété le rapproche de l'acide benzyldène-phényléthylsuccinique et peut être employée avantageusement pour sa purification.

On opère ainsi :

Acide anisylidènephényléthylsuccinique.	3 g.
Eau.	60 cm ³
Solution ammoniacale, densité : 0,925	2 cm ³

On favorise la dissolution, qui est lente à froid, en chauffant. On refroidit et on ajoute une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque : le sel ammoniacal précipite immédiatement. Il se présente en fines paillettes brillantes.

La détermination du poids moléculaire de l'acide, effectuée par acidimétrie, a donné : 338 (théorie 340).

(Prise d'essai : 0 g. 1935, n_{cm^3} KOH N/10 : 11 cm³, 4, indicateur : phtaléine).

L'analyse a donné :

Subst. : 0 g. 1635; CO₂ : 0 g. 4195; H₂O : 0 g. 0875; trouvé : C : 70,02; H : 5,94; calculé pour C²⁰H²⁰O⁵ : C : 70,58; H : 5,88.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE ANISYLIDÈNEPHÉNYLÉTHYLSUCCINIQUE

L'acide anisylidènephényléthylsuccinique est facilement hydrogéné par l'amalgame de sodium; cette hydrogénation étant effectuée dans les conditions suivantes.

On met dans une capsule :

Acide anisylidènephényléthylsuccinique	1 g.
Eau	50 cm ³
Lessive de soude	1 cm ³

On place au bain-marie et on ajoute, par petites quantités à la fois :

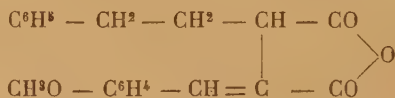
Amalgame de sodium à 5 o/o	15 g.
--------------------------------------	-------

Le liquide alcalin décanté est versé dans un excès de solution d'acide chlorhydrique qui précipite l'acide anisylphényléthylsuccinique obtenu.

Il fond à 98°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'alcool, peu soluble à froid dans le benzène, très soluble à chaud dans ce même solvant, très soluble dans l'éther et l'alcool. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau.

ANHYDRE ANISYLIDÈNEPHÉNYÉTHYLSUCCINIQUE

L'acide anisylidènephényléthylsuccinique se déshydrate déjà lorsqu'on le chauffe vers 150°; sous l'action de l'anhydride acétique il donne très facilement l'anhydride correspondant.



On chauffe au bain-marie 15 minutes :

Acide	1 g.
Anhydride acétique	10 cm ³

Le produit, après refroidissement, est dilué dans l'eau froide; au bout de quelques instants commence une cristallisation de l'anhydride. On l'isole par filtration et on le purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient, dans ces conditions, de petits cristaux blancs, fondant à 154°.

Par hydrolyse il régénère l'acide correspondant. Cette hydrolyse est facilement effectuée par ébullition avec une solution de carbonate de sodium.

L'analyse a donné :

Subst. : 0 g. 1720; CO_2 : 0 g. 4690; H_2O : 0 g. 0830; trouvé : C : 74,40; H : 5,36; calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C : 74,53; H : 5,27.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE A LA TEMPÉRATURE
D'ÉBULLITION SUR L'ACIDE ANISYLIDÈNÉPHÉNYLÉTHYLSUCCINIQUE

Anhydride anisylphényléthyloxysuccinique.

L'acide anisylidène-phényléthylsuccinique fournit, comme l'acide benzylidène-phényléthylsuccinique, deux anhydrides : le premier obtenu, ainsi qu'on l'a vu, par action modérée de l'anhydride acétique; l'autre, par action plus prononcée de ce réactif, en portant le mélange d'acide et d'anhydride acétique à la température d'ébullition maintenue pendant 3 heures.

L'opération est conduite de la façon suivante :

Dans un ballon, on met :

Acide anisylidène-phényléthylsuccinique.	1 g.
Anhydride acétique	10 cm ³

Le ballon étant muni d'un réfrigérant ascendant, on porte à l'ébullition pendant 3 heures.

Au bout de ce temps, le mélange est refroidi et on ajoute 30 à 40 cm³ d'eau froide. Il se précipite un liquide huileux qui, peu à peu, après un contact de quelques minutes et par agitation, s'épaissit et devient cristallin.

Le précipité ainsi obtenu, fortement coloré, est souillé de résine. On le purifie très facilement en le reprenant par l'alcool qui dissout le tout à chaud et abandonne par refroidissement un corps bien cristallisé : la plus grande partie du produit précipite ainsi ; on provoque la précipitation de la fraction restée en solution par addition progressive d'eau.

Le corps obtenu est très facilement purifié par l'alcool. Il se présente en fines aiguilles cristallines, jaune clair, fusibles à 70°.

Propriétés. — Ce nouvel anhydride est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool, très soluble à chaud dans le même solvant, très soluble dans le benzène.

Il se dissout lentement dans les solutions alcalines, de soude et de carbonate de sodium, très rapidement à chaud.

Les solutions alcalines obtenues précipitent par addition d'acide chlorhydrique; le précipité obtenu n'est pas un diacide; il fond à la même température (70°) que l'anhydride et en présente les mêmes particularités.

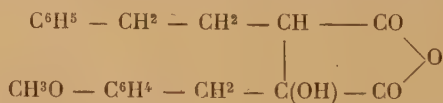
Ce nouvel anhydride possède donc une acidité assez accentuée, comparable à un phénol, lui permettant de se dissoudre dans les alcalis sans ouverture de la chaîne anhydridique.

Cette acidité se manifeste beaucoup mieux dans l'alcool; l'anhydride est dissous dans l'alcool à chaud puis on ajoute quelques gouttes de phtaléine et, après refroidissement, on l'additionne d'une solution de potasse alcoolique; on constate de cette façon qu'il faut un certain volume de solution alcaline pour amener la coloration de la phtaléine, absolument comme si on avait en solution un véritable acide.

Nous avons essayé de titrer cet anhydride par acidimétrie; les résultats que l'on obtient ne sont pas constants et dépendent de la dilution réalisée.

Nous avons pu préparer un éther méthylique par action de l'iodure de méthyle.

Toutes ces propriétés rapprochent cet anhydride du corps obtenu par M. Bougault et, devant ces analogies, nous avons été amené à attribuer à ce composé la formule :



Nous allons montrer que cette formule répond bien à la constitution de l'anhydride et à l'ensemble de ses propriétés.

1° Elle s'accorde parfaitement avec les résultats fournis par l'analyse.

Subst. : 0 g. 2855; CO_2 : 0 g. 7370; H_2O : 0 g. 1505; trouvé : C : 70,40; H : 5,86; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^5$; C : 70,58; H : 5,88.

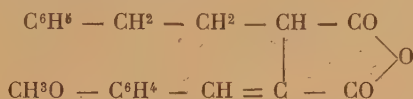
2° Cette formule met en évidence le caractère acide de l'anhydride; l'oxhydrile alcoolique tertiaire étant placé au voisinage d'un groupement oxygéné fortement électro-négatif et de groupements arylés eux-mêmes électro-négatifs doit avoir son acidité accentuée.

3) La présence de cet oxhydrile tertiaire est confirmée :

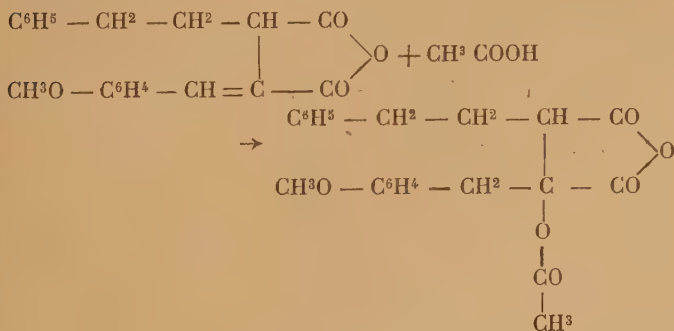
a) par la formation facile d'éther oxyde méthylique ;

b) par la déshydratation facile et la formation de composés éthyléniques ;

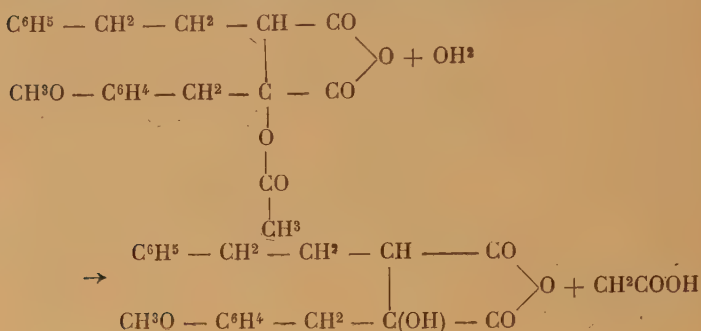
c) par la transformation (sous l'influence de l'anhydride acétique) de l'anhydride normal :



en anhydride alcool, fait qui s'explique parfaitement et permet de saisir le mécanisme de la transformation de l'acide éthylénique en anhydride alcool; l'anhydride acétique agit d'abord comme agent déshydratant pour donner, à partir de l'acide, l'anhydride normal; sous l'influence de l'acide acétique formé et à la température d'ébullition, il y aurait fixation de cet acide sur la double liaison avec formation d'un éther acétique :



Cet éther acétique, très instable, est saponifié facilement par l'eau et donne l'alcool tertiaire correspondant :



ETHER MÉTHYLIQUE DE L'ANHYDRIDE
ANISYLPHÉNYLÉTHYLOXYSUCCINIQUE

On l'obtient très facilement par action de l'iodure de méthyle sur l'anhydride, en solution alcoolique et en présence de potasse, en tube scellé.

L'opération est conduite de la façon suivante :

On met dans un tube :

Anhydride anisylphényléthyloxysuccinique . . . 0 g. 50

On dissout dans :

Alcool méthylique absolu 4 cm³

On ajoute deux gouttes de phtaléine du phénol et on verse une solution de potasse dans l'alcool méthylique goutte à goutte jusqu'à virage au rose.

On ajoute :

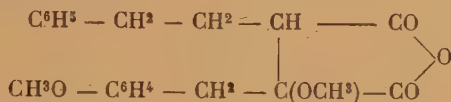
Iodure de méthyle 0 g. 50

Le tube est fermé et placé au bain-marie bouillant durant une heure et demie.

L'alcool est évaporé ; on additionne le résidu d'eau froide qui dissout l'iodure de potassium formé et précipite l'éther. On lave avec de la soude diluée chaude pour éliminer les traces d'anhydride non transformé et on épuise à l'éther. La

solution étherée donne par évaporation des cristaux légèrement colorés ; une purification dans l'alcool permet d'obtenir le corps pur.

L'éther méthylique :



constitue de fines aiguilles incolores, fusibles à 46°.

Il est très soluble dans l'éther et l'alcool, dans le benzène, insoluble dans l'eau ainsi que dans les solutions alcalines.

Action des alcalis. — Il présente une certaine résistance aux agents hydrolysants, du reste compatible avec sa constitution d'éther oxyde.

Toutefois après une longue ébullition avec la soude aqueuse, il se décompose partiellement en donnant un mélange d'éther non décomposé, d'anhydride régénéré et d'acide bibasique éthylénique.

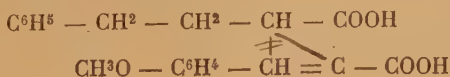
L'hydrolyse est plus aisée par la potasse alcoolique et peut être réalisée de la façon suivante :

Dans un petit ballon, on met :

Ether méthylique	o gr. 20
Solution de potasse alcoolique N/10	5 cm ³
Alcool à 95°	10 cm ³

On porte à l'ébullition à reflux durant deux heures. Après évaporation de l'alcool, on précipite par l'eau froide. On agite avec de l'éther pour éliminer les traces d'éther méthylique non décomposé, on décante la solution alcaline que l'on acidule par un excès d'acide chlorhydrique.

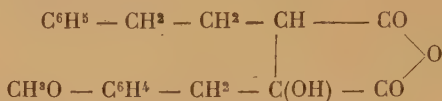
La solution acide est agitée avec de l'éther qui abandonne à l'évaporation un résidu huileux formé d'un mélange d'anhydride alcool et d'acide bibasique ; en effet, le produit repris par l'éther et traité par une solution de bicarbonate de sodium, abandonne à ce solvant l'acide bibasique :



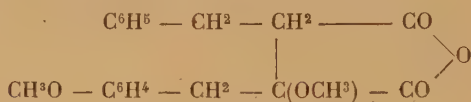
Nous l'avons caractérisé en l'isolant en milieu acide dans l'éther; la solution éthérée abandonne, après évaporation, un produit qui se dissout dans l'ammoniaque diluée en donnant une solution alcaline qui précipite par addition de chlorhydrate d'ammoniaque, caractère analytique, comme nous l'avons vu, de l'acide anisylidènephényléthylsuccinique.

La solution éthérée, séparée de la solution alcaline après addition de bicarbonate de sodium, abandonne, après évaporation, un produit qui cristallise lentement dans l'alcool où il est peu soluble.

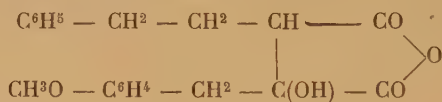
Ce produit fond à 70°, point de fusion de l'anhydride alcool :



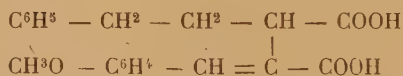
En résumé, l'hydrolyse de l'éther méthylique :



par la potasse alcoolique donne un mélange d'anhydride



et de diacide



provenant de l'action de la potasse sur l'anhydride alcool.

L'analyse de l'éther méthylique a donné les résultats suivants :

Première combustion :

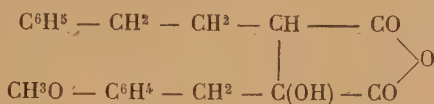
Subst. : 0 g. 1385 ; CO² : 0,3585 ; H²O : 0,0780 ; trouvé : C : 70,59, H : 6,25.

Deuxième combustion :

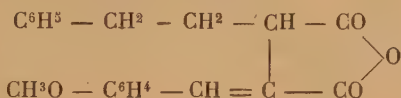
Subst. : 0 g. 1220 ; CO_2 : 0,3168 ; H_2O : 0,0705 ; trouvé : C : 70,83 ; H : 6,30 ; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{O}^5$; C : 71,18 ; H : 6,21.

HYDROGÉNATION DE L'ANHYDRIDE ALCOOL

L'hydrogénation de l'anhydride :



peut être effectuée par l'amalgame de sodium, alors que, dans les mêmes conditions, l'anhydride



n'est pas hydrogéné.

L'opération est réalisée de la façon suivante :

On met dans une capsule :

Anhydride alcool.	0 g. 20
Eau.	10 cm ³

Le mélange étant porté au bain-marie, on ajoute par petites fractions :

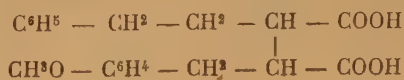
Amalgame de sodium à 5 o/o 2 g.

La réduction est effectuée lentement et on ajoute peu à peu de l'acide acétique de façon à saturer la soude qui prend naissance. Quand tout le sodium a disparu, on décante la solution et on ajoute un excès d'acide chlorhydrique.

Le produit obtenu fond mal vers 80° ; on le purifie en le reprenant par l'éther et agitant la solution étherée avec du bicarbonate de sodium ; la solution alcaline décantée est précipitée par l'acide chlorhydrique.

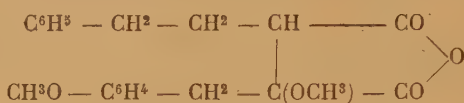
L'acide précipité fond à 98° ; mélangé avec l'acide obtenu par hydrogénation de l'acide anisylidènephényléthylsuccinique et fondant au même point, il n'accuse pas de baisse de

température : c'est donc l'acide anisylphényléthylsuccinique

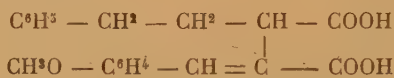


ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE SUR L'ANHYDRIDE ALCOOL

Nous avons vu que la potasse alcoolique hydrolysait en partie l'éther méthylique



en régénérant d'une part l'anhydride alcool et d'autre part en donnant le diacide



La formation de cet acide éthylénique peut s'expliquer par la déshydratation de l'anhydride alcool sous l'influence de l'alcali.

Cette explication se trouve confirmée par l'action de la potasse alcoolique sur l'anhydride lui-même.

Lorsqu'on chauffe l'anhydride alcool avec un excès de potasse alcoolique, on constate, au bout de quelque temps de contact, la formation d'acide éthylénique.

Nous avons réalisé cette transformation de la façon suivante :

Nous avons chauffé dans un ballon :

Anhydride alcool	1 g.
Potasse	0 g. 50
Alcool à 95°.	20 cm ³

Le tout est porté à l'ébullition trois heures. Après évaporation de l'alcool, on reprend par l'eau. La solution alcaline obtenue est acidulée avec un excès d'acide chlorhydrique et épuisée à l'éther. La solution étherée est agitée avec une

solution diluée de carbonate de sodium qui dissout les acides formés et laisse l'anhydride.

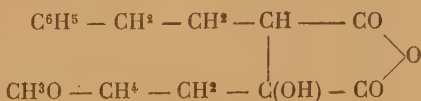
La solution alcaline est acidulée par un excès d'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther. Par évaporation on obtient un produit huileux constitué par un mélange de diacides éthyléniques.

Nous avons pu caractériser, dans ce produit, la présence de l'acide anisylidènephényléthylsuccinique par sa propriété de donner un sel ammoniacal peu soluble dans l'eau.

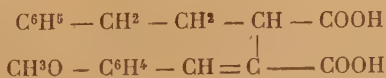
On reprend, à cet effet, le produit sirupeux par une solution ammoniacale qui dissout le tout et on ajoute une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque. On obtient un précipité qui, après filtration, est décomposée par une solution alcaline de soude; la liqueur alcaline est additionnée d'acide chlorhydrique : on obtient un produit fondant à 170° , point de fusion de l'anhydride anisylidènephényléthylsuccinique.

La solution, séparée du sel ammoniacal, donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité constitué par un autre acide éthylénique isomère du premier; nous ne l'avons pas étudié suffisamment, mais nous pensons qu'il doit avoir la structure d'un acide maléique disubstitué, car il donne facilement l'anhydride correspondant.

En résumé, la potasse alcoolique fait subir à l'anhydride



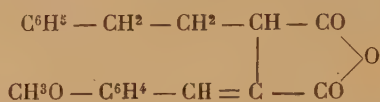
une tautomérisation avec formation de diacides éthyléniques dont principalement l'acide anisylidènephényléthylsuccinique.



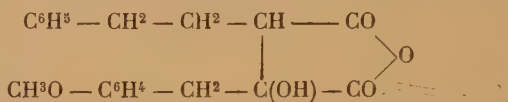
ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR L'ANHYDRIDE NORMAL

L'anhydride acétique agit, nous l'avons vu, de deux façons sur l'acide bibasique éthylénique.

a) A 100° au bout de quelques instants, il y a déshydratation et formation d'anhydride correspondant :



b) A la température d'ébullition de l'anhydride acétique, et après un contact plus prolongé, il se forme l'anhydride alcool :



Nous avons pu saisir le mécanisme de cette action successive de l'anhydride acétique sur l'acide, puis sur l'anhydride ; en effet l'anhydride normal chauffé, dans les mêmes conditions que l'acide, avec l'anhydride acétique donne bien l'anhydride alcool.

L'expérience est la suivante :

Dans un ballon, on met :

Anhydride anisylidènephényléthylsuccinique.	3 g. 50
Anhydride acétique.	40 cm ³
Acide acétique	1 cm ³

On porte à l'ébullition pendant trois heures.

On laisse refroidir et on précipite par l'eau froide. Le liquide sirupeux d'abord formé s'épaissit peu à peu en diminuant de volume et au bout de quelques instants se prend en masse.

Un traitement par l'alcool permet de l'obtenir bien cristallisé ; ce corps fond à 70° et présente les mêmes propriétés que l'anhydride anisylphényléthylsuccinique.

Cette réaction semble bien s'expliquer par la fixation d'acide acétique sur la double liaison avec formation d'un éther acétique qui étant donné son peu de stabilité donne

immédiatement au contact de l'eau l'alcool tertiaire correspondant.

Nous avons remarqué, en effet, que la présence d'acide acétique favorisait la réaction; ainsi en chauffant l'anhydride normal avec l'anhydride acétique seul, on ne transforme que partiellement l'anhydride en anhydride alcool.

Acides benzylidènebenzylsuccinique et anisylidènebenzylsuccinique.

Nous avons préparé ces deux acides éthyléniques par un processus analogue à celui qui donne l'acide anisylidènephényléthylsuccinique : condensation de l'aldéhyde benzoïque et de l'aldéhyde anisique avec l'éther méthylique de l'acide benzylsuccinique.

Cette technique exigeait donc l'obtention préalable de cet éther méthylique et par suite de l'acide benzylsuccinique.

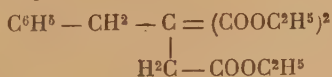
L'acide benzylsuccinique peut être obtenu, comme nous l'avons vu, par hydrogénation de l'acide benzylidènesuccinique.

Nous avons préféré à ce mode opératoire une préparation plus avantageuse par ses rendements et plus rapide.

Cette méthode a été empruntée à Fittig et Röders⁽¹⁾; elle repose sur le principe suivant :

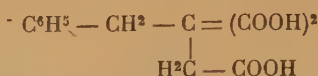
L'éther malonique $\text{CH}^2 = (\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$ se condense très facilement avec le chlorure de benzyle pour donner l'éther éthylique de l'acide benzylmalonique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} = (\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$.

Cet éther malonique peut, à son tour, être condensé à nouveau en présence d'alcoolate de sodium avec l'éther éthylique de l'acide monochloracétique et donner dans ces conditions l'éther triéthylique :

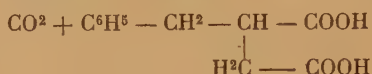


(1) *Liebigs Ann.*, t. CCLVI, 1890, p. 91.

La saponification de ce triéther conduit à l'acide tricarbo-
nique :



Ce dernier, finalement, est facilement décomposée en don-
nant de l'acide benzy succinique et du gaz carbonique



Cette méthode nécessite donc :

- 1° La préparation de l'éther benzylmalonique ;
- 2° La condensation de l'éther benzylmalonique avec le
monochloracétate d'éthyle ;
- 3° La décomposition de l'acide tricarbonique obtenu.

1° Préparation de l'éther benzylmalonique.

La préparation de l'éther benzylmalonique a été indiquée
par Conrad ⁽¹⁾ ; Bischoff et Siebert ⁽²⁾, reprenant ce mode de
préparation, indiquent l'obtention simultanée de l'éther
dibenzylmalonique ; plus tard Fittig et Röders ⁽³⁾ signalent
aussi la formation de l'éther dibenzylmalonique et exposent
que le meilleur rendement en éther dibenzylmalonique est
obtenu en effectuant la distillation dans le vide, la propor-
tion de cet éther atteignant ainsi 50 o/o.

Nous nous sommes inspiré du travail de Conrad et nous
avons modifié légèrement sa technique en prolongeant
l'action du chlorure de benzyle pendant trois heures au bain-
marie. Nous avons constaté ainsi qu'en opérant sur des
quantités équimoléculaires d'éther malonique, d'alcoolate de
sodium et de chlorure de benzyle la proportion d'éther
benzylmalonique obtenue, même après distillation sous la
pression normale, est constante (50 o/o), alors que celle
d'éther dibenzylmalonique n'atteint que 25 o/o.

⁽¹⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCIV, 1880, p. 175.

⁽²⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCXXXIX, 1887, p. 97.

⁽³⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCLVI, 1890, p. 91.

En opérant sur 80 g. d'éther malonique, nous avons obtenu 60 g. d'éther benzylmalonique distillant à 300°-302° sous la pression normale et environ 40 g. d'éther dibenzylmalonique distillant à 345°.

Les constantes physiques de l'éther benzylmalonique obtenu, $C^6H^5 - CH^2 - CH = (COOC^2H^5)^2$, sont les suivantes :

$$d_{18}^{18} = 1,0578; d_4^{18} = 1,0563;$$

(poids de l'éther : 22,181; poids de l'eau : 20,9685; densité de l'eau $d_4^{18} = 0,998654$).

Indice de réfraction au moyen du réfractomètre de Féry :

$$n_D^{18} = 1,493.$$

Réfraction moléculaire : trouvé : 68,78; calculé (tables de Eisenlohr) : 66,32.

L'éther dibenzylmalonique, $(C^6H^5 - CH^2)^2 = C = (COOC^2H^5)^2$; nous a fourni les constantes suivantes :

$$d_{20}^{20} = 1,0862; d_4^{20} = 1,0843;$$

(poids de l'éther : 19,502; poids de l'eau : 17,9535; densité de l'eau : $d_4^{20} = 0,998259$).

$$\text{Indice de réfraction : } n_D^{20} = 1,524.$$

Réfraction moléculaire : trouvé : 95,91; calculé (tables de Eisenlohr) : 95,04.

2° *Condensation de l'éther benzylmalonique avec le monochloracétate d'éthyle.*

Nous nous sommes inspiré du travail de Fittig et Röders en apportant, toutefois, quelques modifications que nous a suggérées l'expérience.

La réaction n'est pas aussi vive qu'avec l'introduction du groupement benzylé et nécessite le concours de la chaleur.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Dans un ballon de 500 cm³, on met :

Ether benzylmalonique 25 g.

On ajoute une solution alcoolique d'alcoolate de sodium contenant :

Alcool absolu	32 g.
Sodium	2 g. 50

On observe la formation d'un précipité laiteux; on ajoute :

Monochloracétate d'éthyle	12 g. 25
-------------------------------------	----------

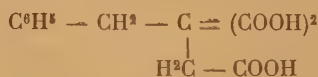
On porte au bain-marie six heures. L'alcool est ensuite distillé et le produit repris par l'eau qui dissout le chlorure de sodium et précipite l'éther en une huile jaune. On épuise à l'éther, on distille au bain-marie et le résidu, constitué par un mélange d'éther formé et d'éther benzylmalonique non transformé, est additionné d'un excès de potasse alcoolique. L'éther est saponifié immédiatement à froid; on laisse en contact une nuit avec la solution alcaline. Il se forme peu à peu un dépôt de sel de potassium de l'acide tricarbonique.

A cet effet, nous avons traité l'éther formé par une solution de potasse dans l'alcool contenant :

Potasse	25 g.
Alcool à 95°	100 cm ³

Au bout de 12 heures, on distille; le sel de potassium restant est repris par l'eau, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther pour enlever les acides libérés. L'éther étant distillé, on continue l'évaporation dans le vide; au bout de quelques heures, on obtient un abondant dépôt cristallin que l'on reprend par le benzène chaud qui dissout le tout et abandonne par refroidissement l'acide tricarbonique.

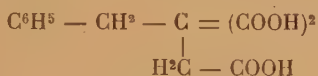
On obtient en partant de 25 g. d'éther benzylmalonique 10 g. d'acide



Cet acide répond aux propriétés indiquées par Fittig et Röders; il n'a pas de point de fusion déterminé et se décompose au-dessus de 160° en donnant l'acide benzylsuccinique.

Les solutions aqueuses se décomposent de même après ébullition. Nous avons remarqué que la détermination de son poids moléculaire par acidimétrie, avec la phtaléine comme indicateur, n'est pas nette, le virage ayant lieu avant que l'acide soit totalement neutralisé, l'un des carboxyles ayant son acidité diminuée par l'alcalinité provenant de l'hydrolyse du sel alcalin formé.

3° Décomposition de l'acide tricarbonique.



10 g. d'acide tricarbonique, chauffés dans un ballon, au bain d'huile à 165°-170° pendant 30 minutes, nous ont donné 8 g. d'acide benzylsuccinique fondant à 161°.

Le titrage acidimétrique du produit obtenu nous a donné comme poids moléculaire ; 209 (théorie 208).

(Prise d'essai : 0 gr. 1315 ; n cm³ KOH N/10 = 12,6, indicateur : phtaléine).

Ether méthylique de l'acide benzylsuccinique. — Nous avons transformé cet acide en éther méthylique. Cette préparation se fait avec facilité en traitant l'acide dissous dans l'alcool méthylique par un courant de gaz chlorhydrique sec.

Dans un ballon, on dissout :

Acide benzylsuccinique 20 g.

dans :

Alcool méthylique absolu 30 g.

On fait passer dans la solution un courant de gaz chlorhydrique desséché, jusqu'à saturation. La solution chlorhydrique est chauffée au bain-marie pendant 5 heures pour achever l'éthérification de l'acide. L'alcool est distillé ; l'éther précipité dans l'eau froide et lavé avec une solution de carbonate de sodium ; on épuise à l'éther ; la solution éthérée est desséchée avec du chlorure de calcium ou du sulfate de

sodium anhydre et, après filtration, distillée, d'abord au bain-marie, pour éliminer l'éther, puis dans le vide. La totalité du produit passe à 190° sous 20 mm. On obtient ainsi 19 g. d'éther méthylique, constitué par une huile incolore, inodore, réfringente.

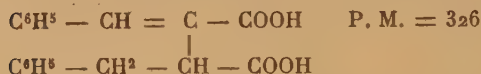
La densité à 20° est : $d_{20}^{20} = 1,1235$; $d_4^{20} = 1,1215$.

(Poids de l'éther : 23,5615 ; poids de l'eau : 20,9715 ; densité de l'eau : $d_4^{20} = 0,998259$).

Indice de réfraction, mesuré avec l'appareil de Féry : $n_4^{20} = 1,501$.

Réfraction moléculaire : trouvé : 61,99 ; calculé (tables de Eisenlohr) : 61,70.

Acide benzylidènebenzylsuccinique.



Préparation. — Nous l'avons obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'éther méthylique de l'acide benzylsuccinique, en présence du sodium dans l'éther anhydre⁽¹⁾.

La réaction est lente à basse température, mais s'accélère vers 30°. Nous avons opéré de la façon suivante :

Dans un ballon de 250 cm³, nous avons mis :

Ether anhydre. 100 cm³

dans lequel on a introduit :

Sodium en fil 3 g.

On a ajouté :

Ether méthylique de l'acide benzylsuccinique. 30 g.

Le ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, est placé au

(¹) P. CORDIER, *C. R.*, t. 190, 1930, p. 1191.

bain-marie pendant quelques minutes jusqu'à ébullition lente de l'éther que l'on maintient en réglant la température.

On ajoute, par petites quantités, par le haut du réfrigérant :

Aldéhyde benzoïque 14 g.

La réaction est très vive au contact de l'aldéhyde benzoïque ; le sodium disparaît peu à peu, et la masse devient visqueuse. On laisse au bain-marie pendant 3 heures. L'éther est alors distillé, puis le résidu repris par 100 cm³ d'eau qui dissout le tout. On ajoute :

Lessive de soude. 20 cm³

et on porte à l'ébullition une heure et demie.

La saponification étant terminée, on précipite dans une solution d'acide chlorhydrique contenant :

Acide chlorhydrique 60 cm³

Eau 60 cm³,

Immédiatement se forme un notable précipité sirupeux qui s'épaissit peu à peu ; on l'abandonne à la cristallisation. Le produit ainsi obtenu, souillé de résine, est purifié par le benzène qui dissout le tout à chaud et abandonne par refroidissement un produit blanc. Deux purifications dans le benzène donnent un produit pur.

L'acide obtenu fond à 162°, mais déjà à une température inférieure il se décompose lorsqu'on le chauffe lentement, par suite de sa facilité à donner un anhydride.

Son poids moléculaire, déterminé acidimétriquement, est : 296,9 (théorie 296).

(Prise d'essai : 0 g. 1175 cm³ n, KOH N/10 = 7 cm³ 9, indicateur : phtaléine).

L'analyse a donné les résultats suivants :

Subst. : 0,1955 ; CO² : 0,5205 ; H²O : 0,0965 ; trouvé : C : 72,60 ; H : 5,50 ; calculé pour : C¹⁸H¹⁶O⁴ ; C : 72,97 ; H : 5,40.

Propriétés. — Il est insoluble dans l'eau, insoluble dans le benzène à froid, soluble à chaud dans le même solvant, très soluble dans l'alcool et l'éther.

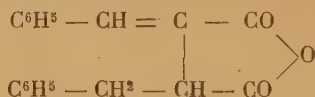
Ses sels alcalins de potassium et de sodium sont très solubles dans l'eau. Son sel ammoniacal, soluble dans une solution saturée d'ammoniaque, est précipité par une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque ; cette propriété le rapproche de l'acide anisylidènephényléthylsuccinique et peut être utilisée avec avantage pour sa purification. Ses sels de calcium et de baryum sont insolubles.

Anhydride. — L'acide benzylidènebenzylsuccinique, comme tous les acides de cette série, donne très facilement un anhydride et on obtient intégralement sa déshydratation en le chauffant avec un excès d'anhydride acétique dans les mêmes conditions que l'acide anisylidènephényléthylsuccinique.

On porte au bain-marie bouillant durant 15 minutes :

Acide benzylidènebenzylsuccinique. . . .	1 g.
Anhydride acétique	10 cm ³

L'anhydride obtenu



isolé de la même façon que l'anhydride anisylidènephényléthylsuccinique se présente en beaux cristaux incolores fusibles à 132°.

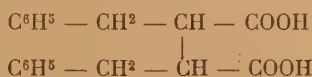
Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud, très soluble dans le benzène. Par ébullition avec les solutions alcalines, il régénère le sel alcalin de l'acide correspondant.

L'analyse a donné :

Subst. : 0 g. 1497 ; CO² : 0 g. 4245 ; H²O : 0 g. 0687 ; trouvé : C : 77,35 ; H : 5,10 ; calculé pour : C¹⁸H¹⁴O³ ; C : 77,69 ; H : 5,03.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE BENZYLIDÈNEBENZYLSUCCINIQUE

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium, effectué comme nous l'avons indiqué à propos des autres acides éthyléniques, donne l'acide dibenzylsuccinique :



fondant à 203°, identique à l'acide obtenu par hydrogénation de l'acide dibenzylidènesuccinique.

Il donne, en effet, avec l'anhydride acétique, suivant les conditions de réaction, deux anhydrides isomères, fondant l'un à 104°, l'autre à 125°, déjà décrits.

ETHER DIMÉTHYLIQUE
DE L'ACIDE BENZYLIDÈNEBENZYLSUCCINIQUE

Nous l'avons préparé par action de l'iodeure de méthyle sur le sel neutre de potassium en solution dans l'alcool méthylique.

Nous avons opéré ainsi :

Dans un tube on met :

Acide benzylidènebenzylsuccinique 0 g. 30,

on dissout dans :

Alcool méthylique absolu 3 cm³,¹

on ajoute 1 goutte de solution de phtaléine du phénol et on verse une solution de potasse dans l'alcool méthylique jusqu'à virage au rose.

On additionne de :

Iodeure de méthyle 0 g. 30

Le tube étant fermé, on porte à 110° pendant deux heures. L'alcool étant ensuite évaporé, on reprend le résidu par l'eau et on extrait par l'éther. La solution étherée abandonne à l'évaporation un corps cristallin que l'on purifie par l'alcool.

L'éther diméthylque ainsi obtenu se présente en fins cristaux blancs fusibles à 82°.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'alcool. Par saponification il régénère facilement l'acide correspondant.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE A L'ÉBULLITION
SUR L'ACIDE BENZYLIDÈNEBENZYLSUCCINIQUE

Anhydride dibenzylloxysuccinique.

L'anhydride acétique, à la température d'ébullition pendant trois heures, réagit sur l'acide benzylidènebenzylsuccinique de la même façon qu'avec l'acide anisylidènephényléthylsuccinique et donne un anhydride à fonction alcool tertiaire.

On conduit la réaction semblablement.

Dans un ballon on met :

Acide benzylidènebenzylsuccinique	10 g.
Anhydride acétique	100 cm ³

On chauffe trois heures à l'ébullition. Au bout de ce temps, on précipite par l'eau et on laisse en contact 24 heures. On épuise à l'éther et on lave avec une solution diluée de carbonate de sodium. L'éther abandonne à l'évaporation une huile épaisse qui ne cristallise pas. Pour obtenir la cristallisation, nous avons utilisé la solubilité de ce produit dans l'alcool à l'ébullition et sa précipitation lente à froid de ce solvant.

Pour cela nous avons trouvé avantageux de dissoudre l'anhydride dans l'alcool, de neutraliser par addition de potasse alcoolique jusqu'à alcalinité à la phtaléine et de précipiter le produit par addition d'acide chlorhydrique dilué.

Dans ces conditions, on obtient par évaporation lente du solvant un produit liquide qui cristallise très lentement. Le produit ainsi obtenu est encore impur; on le purifie à nou-

veau dans l'alcool chaud ; par amorçage on obtient à froid un dépôt cristallin.

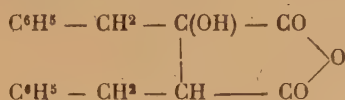
Propriétés. — L'anhydride obtenu se présente en fines aiguilles incolores, fondant à 65° (1) ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud, très soluble dans l'éther et le benzène.

Point d'ébullition sous 20 mm. : 270° sans décomposition.

Cet anhydride présente les mêmes particularités que l'anhydride anisylphényléthyloxysuccinique.

Il est soluble dans les solutions concentrées de carbonate de sodium à l'ébullition, ainsi que dans les solutions de soude et de potasse ; par acidulation des solutions alcalines on obtient à nouveau l'anhydride.

Nous lui assignons la formule :



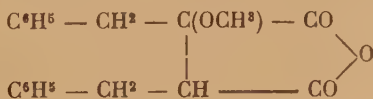
répondant à ces propriétés et aux résultats de l'analyse.

L'analyse a donné :

Subst. : 0 g. 2700 ; CO² : 0 g. 7167 ; H²O : 0 g. 1300 ; trouvé : C : 72,40 ; H : 5,35 ; calculé pour C¹⁸H¹⁶O⁴ : C : 72,97 ; H : 5,40.

ETHER MÉTHYLIQUE DE L'ANHYDRIDE DIBENZYLOXYSUCCINIQUE

Cet anhydride donne aussi facilement un éther méthylique :



que l'on obtient en chauffant l'anhydride avec l'iodure de méthyle en présence de potasse, en tube scellé. L'opération est réalisée ainsi : 0 g. 50 d'anhydride sont dissous dans

(1) Nous avons indiqué, par erreur, dans une note antérieure (*C. R.*, t. 190, 1930, p. 1191) : 55°.

2 cm³ d'alcool méthylique absolu; on ajoute 2 gouttes de solution de phtaléine et on additionne d'une solution alcaline de potasse dans l'alcool méthylique jusqu'à coloration rouge.

On ajoute : Iodure de méthyle : 0 g. 50.

On chauffe en tube scellé à 100°-110° pendant une heure et demie. Après évaporation de l'alcool, on traite par l'eau et on ajoute de la soude diluée, on porte à l'ébullition de façon à enlever les traces d'anhydride non transformé. On reprend par l'éther qui laisse, après évaporation, un produit qu'on purifie à nouveau dans l'alcool.

L'éther obtenu cristallise en fines paillettes, fusibles à 59°-60°; insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, insoluble dans les solutions alcalines, même à l'ébullition.

L'analyse a donné les résultats suivants s'accordant avec la formule attribuée :

Première combustion :

Subst. : 0 g. 1325; CO₂ : 0 g. 3545; H₂O : 0 g. 0727; trouvé : C : 72,94; H : 6,10.

Deuxième combustion :

Subst. : 0 g. 1475; CO₂ : 0 g. 3975; H₂O : 0 g. 0783; trouvé : C : 73,49; H : 5,90; calculé pour C¹⁸H¹⁸O⁴; C : 73,54; H : 5,80.

HYDROLYSE DE L'ÉTHER MÉTHYLIQUE

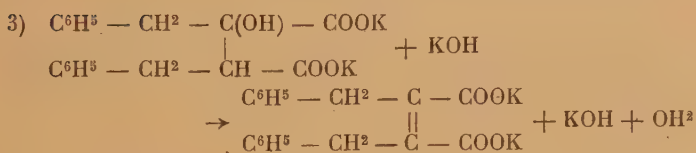
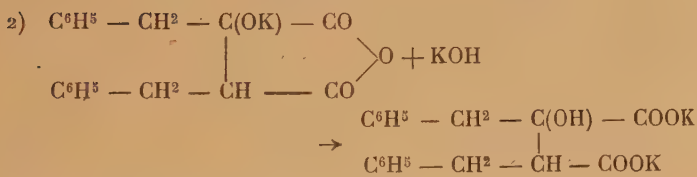
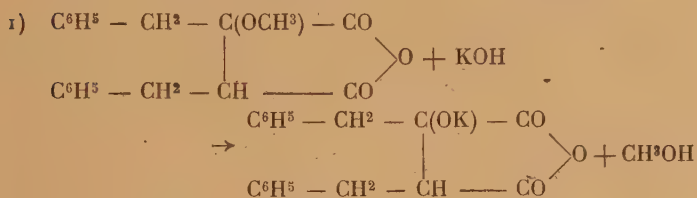
L'éther méthylique précédent est assez résistant à l'hydrolyse. Ainsi un contact d'une heure à l'ébullition avec une molécule de potasse alcoolique montre que l'éther n'est pas attaqué.

Si, au contraire, on maintient l'éther méthylique en contact avec un grand excès de potasse alcoolique à la température d'ébullition pendant 3 heures, on obtient l'hydrolyse, mais l'action de la potasse va plus loin et on obtient un dia-

cide éthylénique différent de l'acide benzylidènebenzylsuccinique.

Du reste nous montrerons que la potasse alcoolique agit en effet sur l'anhydride benzylidènebenzylsuccinique pour donner aussi ce même acide éthylénique.

L'action de la potasse peut donc se résumer ainsi :



1° Action d'une molécule de potasse, régénérant l'anhydride alcool dont l'oxhydride acide se combine à l'alcali.

2° Une nouvelle molécule de potasse ouvre la chaîne anhydridique pour donner le sel alcalin correspondant.

3° L'excès d'alcali agit comme déshydratant vis-à-vis de la fonction alcool tertiaire et donne un acide éthylénique.

Nous avons opéré de la façon suivante :

Dans un petit ballon, nous avons mis :

Ether méthylique.	0 g. 20
Potasse	0 g. 20
Alcool à 95°	10 cm ³

On porte à l'ébullition 3 heures; nous avons remarqué

dans le ballon la formation d'un précipité notable qui, par refroidissement, augmente. Séparé par filtration, repris par l'eau et additionné d'acide chlorhydrique, il donne un produit liquide cristallisant au bout de 24 heures ; le filtrat évaporé pour chasser l'alcool, repris par l'eau et traité par l'acide chlorhydrique donne un produit sirupeux qui par amorçage avec le produit précédent cristallise lentement.

Le produit purifié dans le benzène froid fond mal vers 80°.

C'est un acide : il se dissout très rapidement dans les solutions de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, peu soluble dans le benzène à froid.

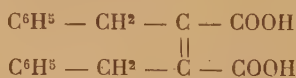
Titré acidimétriquement, il accuse un poids moléculaire de 298.

(Prise d'essai : 0 g. 1525, $n_{D^{20}}$ cm³ KOH N/10 : 10 cm³ 2, indicateur : phtaléine),

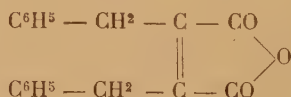
s'accordant avec le poids moléculaire 296 de l'acide benzyldènebenzylsuccinique ; c'est donc un acide isomère.

Sous l'action de l'anhydride acétique, il donne très facilement un anhydride, bien cristallisé, fondant à 92°, très soluble dans l'éther, peu dans l'alcool à froid, très soluble dans le benzène.

Ce nouvel acide isomère semble être un mélange d'acide et de son anhydride, ou plutôt cet acide se déshydrate et s'hydrate avec beaucoup de facilité. Ce caractère le rapproche des acides dialcoylmaléiques et nous lui attribuons la formule d'un acide dibenzylmaléique :



qui, étant donné son peu de stabilité, donne facilement l'anhydride



ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE SUR L'ANHYDRIDE
DIBENZYLOXYSUCCINIQUE

Nous avons réalisé sur l'anhydride alcool la même transformation de la façon suivante.

Nous avons mis en contact :

Anhydride dibenzyloxysuccinique	2 g.
Potasse	1 g. 20 (soit 3 molécules)
Alcool à 90°	30 cm ³

le mélange est porté à l'ébullition 2 heures 1/2. On observe le même dépôt de sel de potassium obtenu dans l'hydrolyse de l'éther méthylique.

L'alcool étant distillé, on reprend par l'eau qui dissout le tout et on ajoute un excès de solution d'acide chlorhydrique. On obtient un précipité sirupeux qui cristallise au bout de quelques heures. On le reprend par le benzène chaud qui le dissout et abandonne par refroidissement un corps blanc cristallin.

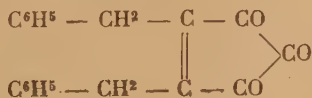
Ce produit fond mal vers 80°; le titrage acidimétrique indique un poids moléculaire correspondant à la formule de l'acide dibenzylmaléique.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE DIBENZYLMALÉIQUE

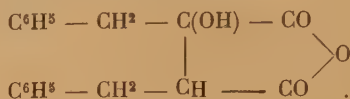
L'hydrogénation par l'amalgame de sodium donne l'acide dibenzylsuccinique inactif, de point de fusion 203°.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE A L'ÉBULLITION
SUR L'ANHYDRIDE DIBENZYLMALÉIQUE

L'anhydride dibenzylmaléique :



donne, dans les mêmes conditions que l'acide benzylidènebenzylsuccinique, sous l'influence de l'anhydride acétique à l'ébullition, l'anhydride alcool tertiaire



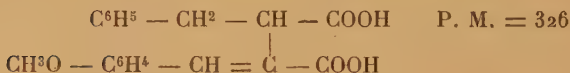
Nous avons effectué l'essai suivant :

Anhydride dibenzylmaléique	0 g. 20
Anhydride acétique	3 cm ³

On chauffe à l'ébullition pendant 3 heures ; on précipite par l'eau ; l'huile épaisse obtenue est reprise par l'alcool à chaud. Après refroidissement, on amorce avec l'anhydride dibenzylloxysuccinique ; presque immédiatement on obtient une cristallisation.

Le produit cristallisé fond à 65° : c'est donc bien l'anhydride dibenzylloxysuccinique.

Acide anisylidènebenzylsuccinique.



Préparation. — Nous l'avons obtenu par condensation de l'aldéhyde anisique avec l'éther méthylique de l'acide benzylsuccinique.

L'aldéhyde anisique réagissant plus vite que l'aldéhyde benzoïque, nous avons effectué l'opération à la température du laboratoire.

L'opération a été conduite de la façon suivante :

Nous avons mis dans un ballon muni d'un réfrigérant :

Ether méthylique de l'acide benzylsuccinique	30 g.
Ether anhydre	100 cm ³
Sodium en fil	3 g.

Le ballon étant placé dans l'eau froide, on a ajouté par petites fractions :

Aldéhyde anisique. 16 g.

Lorsque la réaction a été un peu calmée, on a abandonné une nuit à la température du laboratoire.

Un traitement, semblable à celui qui a été indiqué pour les opérations précédentes, nous a donné, après saponification et cristallisation du produit résineux obtenu dans le benzène, 10 g. d'un corps acide; le titrage acidimétrique a donné comme poids moléculaire : 312 au lieu de 326 théorique.

(Prise d'essai : 0 g. 1120; n cm³ KOH N/10 : 7 cm³ 2, indicateur : phtaléine).

Nous avons purifié le produit en utilisant avantageusement l'insolubilité du sel ammoniacal de l'acide cherché.

Nous avons opéré de la façon suivante :

Acide obtenu impur	17 g.
Eau	100 cm ³
Solution ammoniacale d : 0,925	10 cm ³

La dissolution s'effectue à chaud et après refroidissement on ajoute une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque; on obtient un précipité abondant du sel ammoniacal de l'acide à purifier.

Le sel ammoniacal isolé est à nouveau décomposé par un léger excès de soude diluée; après élimination de l'ammoniaque, on refroidit et on précipite dans une solution d'acide chlorhydrique; il se forme un produit sirupeux qui ne tarde pas à cristalliser; on le purifie dans le benzène qui dissout le tout à chaud et laisse par refroidissement déposer l'acide anisylidènephényléthylsuccinique.

Le titrage acidimétrique donne comme poids moléculaire 325 (théorie 326).

(Prise d'essai : 0 g. 1635; n cm³ KOH N/10 : 10 cm³, indicateur : phtaléine).

Propriétés. — L'acide obtenu fond à 154° et se décompose facilement en se déshydratant lorsqu'on le chauffe lentement.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool, peu soluble dans le benzène froid, très soluble à chaud dans le même solvant.

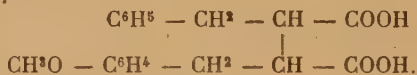
Ses sels alcalins de sodium et de potassium sont très solubles dans l'eau; son sel ammoniacal est peu soluble et précipite par addition d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Ses sels de calcium et de baryum sont peu solubles dans l'eau.

L'analyse de l'acide a donné :

Subst. : 0 g. 1425 ; CO² : 0 g. 3625 ; H²O : 0 g. 0736 ; trouvé : C : 69,42 ; H : 5,74 ; calculé pour C¹⁰H¹⁸O⁵ : C : 69,93 ; H : 5,52.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE ANISYLIDÈNEBENZYLSUCCINIQUE

L'hydrogénation de l'acide anisylidènebenzylsuccinique, effectuée par l'amalgame de sodium, dans les mêmes conditions que les acides précédents, donne l'acide anisylbenzylsuccinique :

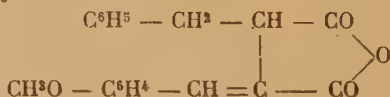


Point de fusion : 160-161°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, peu soluble dans le benzène à froid. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau.

ANHYDRIDE ANISYLIDÈNEBENZYLSUCCINIQUE

L'anhydride acétique donne facilement au bout de quinze minutes l'anhydride



Cet anhydride fond à 124°.

Il se présente en belles aiguilles fines, incolores ; il est très soluble dans l'éther, peu dans l'alcool à froid, très soluble à chaud, très soluble dans le benzène.

Il régénère rapidement, au contact des liqueurs alcalines bouillantes, l'acide générateur.

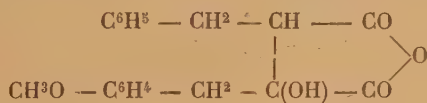
L'analyse a donné :

Subst. : 0 g. 1535 ; CO² : 0 g. 4132 ; H²O : 0 g. 0724 ; trouvé : C : 73,42 ; H : 5,24 ; calculé pour C¹⁹H¹⁶O⁴ : C : 74,02 ; H : 5,19.

ACTION PLUS PRONONCÉE DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

Anhydride anisylbenzyloxysuccinique.

Après un contact de trois heures à l'ébullition avec l'anhydride acétique, l'acide anisylidènebenzyloxysuccinique nous a fourni l'anhydride alcool



Cet anhydride n'a pas été obtenu cristallisé ; c'est un liquide épais, très réfringent, présentant tous les caractères des anhydrides de ce type.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les solutions alcalines, peu soluble à froid, très soluble à chaud dans l'alcool, très soluble dans l'éther et le benzène.

L'analyse a donné :

Subst. : 0 g. 2765 ; CO² : 0 g. 6977 ; H²O : 0 g. 1445 ; trouvé : C : 68,82 ; H : 5,80 ; calculé pour C¹⁹H¹⁸O⁵ : C : 69,93 ; H : 5,52.

ETHER MÉTHYLIQUE DE L'ANHYDRIDE ANISYLBENZYLOXYSUCCINIQUE

Sous l'action de l'iodure de méthyle, nous avons obtenu un éther méthylique.

L'essai est effectué de la façon suivante :

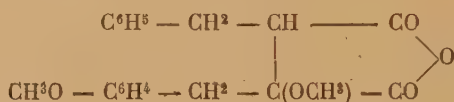
0 g. 30 d'anhydride alcool sont dissous dans 2 cm³ d'alcool méthylique; on ajoute 2 gouttes de phtaléine du phénol et on additionne d'une solution de potasse dans l'alcool méthylique jusqu'à virage au rose, puis on ajoute :

Iodure de méthyle 0 g. 20

On chauffe en tube scellé deux heures et demie à 100°-105°.

Après évaporation de l'alcool méthylique, on reprend par l'eau, on lave avec une solution de soude chaude et on agite avec de l'éther; par évaporation de la solution étherée, on obtient un produit cristallin qui est repris par l'alcool.

On obtient par évaporation lente du solvant un dépôt blanc cristallin constitué par l'éther :



Point de fusion : 57°.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

L'analyse a donné :

Subst. : 0 g. 1285; CO² : 0 g. 3310; H²O : 0 g. 0688; trouvé : C : 70,19; H : 5,95; calculé pour C²⁰H²⁰O⁵ : C : 70,58; H : 5,88.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous avons exposées nous ont conduit aux résultats suivants :

1° Les acides diaralcoylsucciniques monoéthyléniques sont susceptibles de subir, sous l'influence de l'anhydride acétique, une tautomérisation avec formation d'anhydride à fonction alcool tertiaire ; cette tautomérisation peut s'expliquer par la formation intermédiaire d'un anhydride normal dont la double liaison se trouve hydratée avec formation d'une fonction alcool tertiaire ;

2° La présence de deux groupements aralcoylés substitués symétriquement dans la molécule succinique semble une condition nécessaire pour réaliser l'hydratation de la liaison éthylénique et permettre l'obtention des anhydrides à fonction alcool tertiaire ;

3° L'acidité de l'oxhydrile alcoolique est fortement accentuée par le voisinage des groupements carboxylés d'une part et des groupements arylés d'autre part et se trouve comparable à celle d'un phénol ;

4° Au cours de nos recherches, nous avons pu mettre en évidence une transformation curieuse d'isomères stéréochimiques sous l'influence du bisulfite de sodium.

L'acide phényléthylmaléique se transforme partiellement au contact du bisulfite de sodium en acide phényléthylfumarique.

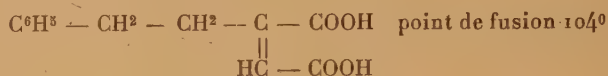
L'action du bisulfite de sodium est notablement accélérée par l'action simultanée d'un oxydant.

5° L'étude de l'acide dibenzylsuccinique nous a permis de préciser la constitution de deux acides inactifs et d'établir

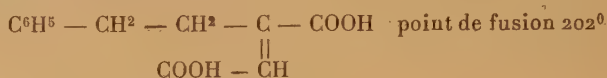
que cet acide pouvait se présenter sous une forme inactive par nature et une forme racémique que nous avons dédoublée en ses deux composants actifs.

Les composés nouveaux préparés au cours de ce travail sont les suivants :

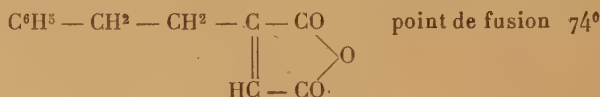
Acide phényléthylmaléique



Acide phényléthylfumarique



Anhydride phényléthylmaléique



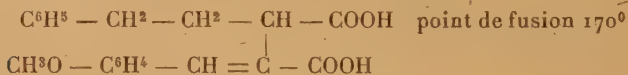
Acide dibenzylsuccinique racémique



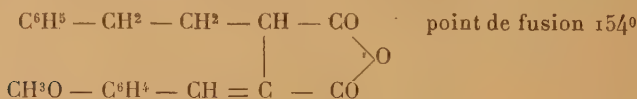
Acides dibenzylsucciniques actifs

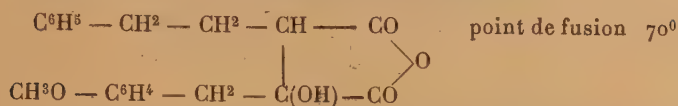
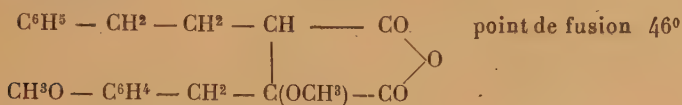
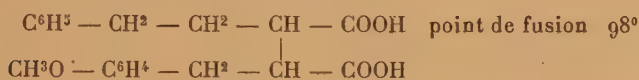
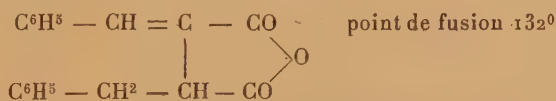
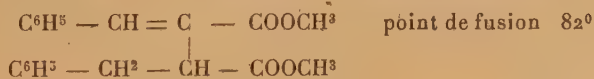
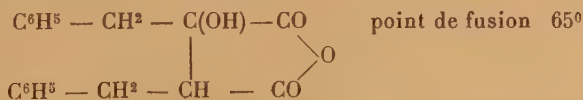
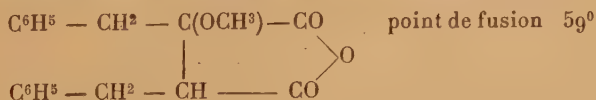


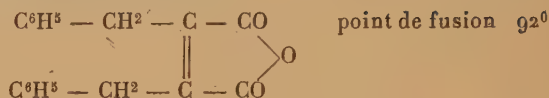
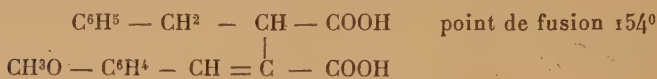
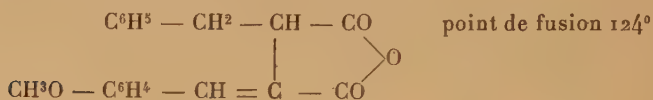
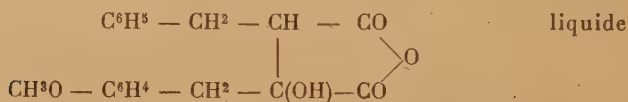
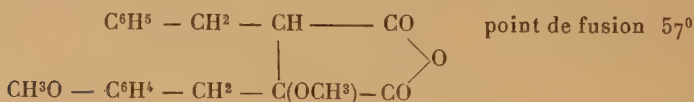
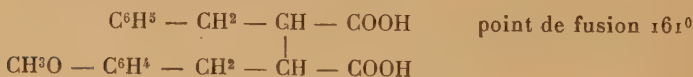
Acide anisylidènephényléthylsuccinique



Anhydride anisylidènephényléthylsuccinique



Anhydride anisylphényléthyloxysuccinique*Ether méthylique de l'anhydride anisylphényléthyloxysuccinique**Acide anisylphényléthylsuccinique**Acide benzylidènebenzylsuccinique**Anhydride benzylidènebenzylsuccinique**Ether méthylique de l'acide benzylidènebenzylsuccinique**Anhydride dibenzylloxysuccinique**Ether méthylique de l'anhydride dibenzylloxysuccinique*

Anhydride dibenzylmaléique*Acide anisylidènebenzylsuccinique**Anhydride anisylidènebenzylsuccinique**Anhydride anisylbenzyloxysuccinique**Ether méthylique de l'anhydride anisylbenzyloxysuccinique**Acide anisylbenzylsuccinique*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effet Raman

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Mars 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

